



Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement

Matthieu Pawlik

► To cite this version:

Matthieu Pawlik. Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Ecole Centrale de Lille, 2015. Français. NNT : 2015ECLI0008 . tel-01278366

HAL Id: tel-01278366

<https://theses.hal.science/tel-01278366>

Submitted on 24 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 265

ECOLE CENTRALE DE LILLE

THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Micro et Nanotechnologies, acoustique et télécommunications

par

Matthieu PAWLIK

DOCTORAT DELIVRE PAR L'ECOLE CENTRALE DE LILLE

Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement

Soutenue le 23 Avril 2015 devant le jury d'examen :

Président	<i>Antoine GOULLET, Professeur, Polytech' Nantes, IMN</i>
Rapporteur	<i>Anne KAMINSKI-CACHOPO, Professeur, Grenoble INP, IMEP-LAHC</i>
Rapporteur	<i>Stéphane BASTIDE, Chargé de recherche HDR CNRS, ICMPE</i>
Examineur	<i>Antoine GOULLET, Professeur, Polytech' Nantes, IMN</i>
Invité	<i>Nam LE QUANG, Responsable R&D, EDF ENR PWT</i>
Invité	<i>Wilfried FAVRE, Ingénieur-Chercheur, CEA-INES</i>
Co-encadrant	<i>Cathy SION, Maître de conférences ECLille, IEMN</i>
Co-encadrant	<i>Mathieu HALBWAX, Maître de conférences Lille1, IEMN</i>
Directeur de thèse	<i>Jean-Pierre VILCOT, Directeur de recherche CNRS, IEMN</i>

Thèse préparée dans le Laboratoire IEMN

Ecole Doctorale SPI 072 (Lille I, Lille III, Artois, ULCO, UVHC, EC Lille)
PRES Nord de France

Remerciements

A travers ces quelques lignes je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué au déroulement de cette thèse durant ces trois années, que ce soit professionnellement ou personnellement.

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et Nanotechnologie (IEMN) avec le soutien financier de l'Ecole Centrale de Lille en ce qui concerne mon allocation doctorale de recherche. Cette aventure a commencé avec Cathy Sion ma co-encadrante de thèse, que je remercie pour m'avoir fait découvrir le métier de la recherche et le groupe optoélectronique de l'IEMN, ainsi que pour sa précieuse aide à l'obtention du financement.

Un grand merci à Jean-Pierre Vilcot, mon directeur de thèse, pour son aide de chaque instant, son expertise scientifique et ses questions toujours aussi pertinentes. Ainsi que pour sa patience quant à la correction de mes innombrables fautes d'orthographe...Sa bonne humeur quotidienne a aussi joué pour une part importante au bon déroulement de la thèse. Bonne humeur qui va de pair avec celle de Mathieu Halbwax mon co-encadrant de thèse et mentor de salle blanche. C'est par lui que j'ai tout appris et je lui suis très reconnaissant pour sa disponibilité et ses précieux conseils.

Merci à tous les membres de l'équipe optoélectronique que j'ai côtoyés ces trois années, à commencer par Didier Decoster le responsable du groupe ainsi que tous les membres de l'équipe. Un merci spécial à (par ordre de localisation géographique au sein du laboratoire!) Thomas Aviles, Edy Wijaya, Quentin Hivin, Boubakeur Ayachi, Arnaud Stolz, Floriane Leroy, Djamila Cherfi, Aurélien Gauthier-Brun, Sébastien Lamant et Alfred Dibao Dina pour tous les bons moments passés ensemble au laboratoire et en dehors. Merci à Sophie Maricot et Vincent Thomy pour leur soutien et leur aide lors des enseignements à Télécom Lille 1.

Cette thèse n'aurait pas non plus été possible sans l'aide des membres de la centrale de micro- et nano-fabrication, de la centrale de caractérisation et des services administratifs de l'IEMN avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Merci à François Neuilly, Laurence Morgenroth, Hermance Desré, Marc Dewitte, Christiane Legrand, Annie Fattorini, Etienne Okada, Vanessa Avramovic, Nora Benbahloul, Hélène Delsarte, Sylvie Laby, Farha Bensafia.

Merci à tous ceux qui ont participé à l'aventure ASPID, l'association des doctorants de l'école doctorale des sciences pour l'ingénieur. Avec plus spécialement Marina Deng, Alain Agboton, Florence Loingeville, Adrien Buissonnière, Yann Desmet, Gaëtan Dufour, Antoine Clais et Roberto Castelinni.

Merci à l'équipe des joggeurs pour m'avoir maintenu dans une forme acceptable tout au long de la thèse en espérant avoir la même endurance qu'André Leroy et Marc François d'ici 20 ans !

Un grand merci à tous mes comparses de la « bière du mardi » pour la découverte studieuse de la ville de Lille à travers le terroir de la région.

Enfin, je ne remercierai jamais assez mes parents, mon frère et ma famille pour le soutien inconditionnel qu'ils m'ont toujours apporté tout au long de ma vie et pour chacun de mes choix. Soutien qui m'a toujours porté même dans les moments les plus difficiles.

Merci du fond du cœur.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I. EVOLUTION ET CONTEXTE ECONOMIQUE DU PHOTOVOLTAÏQUE	1
II. FILIERE PHOTOVOLTAÏQUE SILICIUM	2
III. ENJEUX DE LA PASSIVATION DE SURFACE ET ETAT DE L'ART	3
IV. CONTEXTE DE LA THESE.....	4
A) <i>Les projets ANR PROTERRA et BIFASOL</i>	4
(a) PROTERRA	4
(b) BIFASOL	5
B) <i>Déroulement de la thèse</i>	6
V. BIBLIOGRAPHIE	7
CHAPITRE 1: PRINCIPES THEORIQUES ET ETAT DE L'ART	9
I. INTRODUCTION DU CHAPITRE 1	9
II. CELLULES SOLAIRES SILICIUM.....	10
A) <i>Structure simplifiée et effet photovoltaïque</i>	10
B) <i>Structures PERC et Bifaciales</i>	11
(a) Structure PERC.....	11
(b) Structure Bifaciale	12
C) <i>Silicium industriel</i>	12
(a) Type p et n.....	12
(b) Type de croissance	12
(1) Float zone : Fz	12
(2) Czochralski : Cz	13
(3) Solidification dirigée: le silicium multicristallin.....	13
III. LES MECANISMES DE RECOMBINAISONS	14
A) <i>Génération et recombinaison de porteurs</i>	14
B) <i>Recombinaison radiative</i>	15
C) <i>Recombinaison Auger</i>	15
D) <i>Recombinaison SRH</i>	16
E) <i>Recombinaison sous faible et forte injection</i>	17
F) <i>Durée de vie effective</i>	17
G) <i>Recombinaisons de surface</i>	18
IV. LA PASSIVATION DE SURFACE	19
A) <i>Les types de défauts de surface et d'interface</i>	19
(a) Liaisons pendantes et défauts cristallins	19
(b) Comportement électrique des défauts	19
B) <i>Passivation chimique</i>	21
C) <i>Passivation par effet de champ</i>	23
(a) Diagramme de bandes.....	23
(b) Densité de charge théorique maximale à la surface du silicium.....	24
D) <i>Défauts induits: cas de la LID</i>	26
E) <i>Les matériaux de passivation</i>	28
(a) Passivation SiO ₂ et SiN _x	28
(b) Passivation par Al ₂ O ₃	29
(c) Autres types de passivation: a-Si:H ₂	30
F) <i>Etat de l'art de la passivation par Al₂O₃ sur silicium de type p et p⁺</i>	30
(a) Paramètres de dépôt.....	30
(b) Chimie de l'interface	31
(c) Efficacité de la passivation sur type p, p ⁺ et n	31

G)	Contexte de la thèse.....	33
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE 1.....	34
VI.	BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE 1.....	35
CHAPITRE 2: TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE LA PASSIVATION DE SURFACE		41
I.	INTRODUCTION DU CHAPITRE 2	41
II.	CARACTERISATION ELECTRIQUE	42
A)	Mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires.....	42
(a)	Méthodes basées sur la photoconductance	42
(1)	Quasi-statique.....	42
(2)	Transitoire.....	42
(3)	Générale	43
(b)	Paramètres caractéristiques de la passivation suivant le type d'échantillon	43
(1)	Echantillons sans émetteur (substrats de type p).....	43
(2)	Echantillons avec émetteur	44
(c)	Equipements.....	45
(1)	Sinton.....	45
(i)	Principe de fonctionnement.....	45
(ii)	Détermination de la constante optique	46
(2)	Semilab	47
(3)	Comparaison des valeurs obtenues par Sinton (QSS PCD) et Semilab (μ PCD).....	48
B)	Mesure des densités de charges effectives et défauts d'interface.....	48
C)	Structure MOS et mesures C-V.....	49
(1)	Mesures en haute et basse fréquences	49
(2)	Extraction de la densité de charges effectives.....	53
(i)	Comparaison avec la courbe théorique	55
(ii)	Méthode du $1/C^2$	56
(iii)	Méthode de la fonction de Maserjian	57
(3)	Extraction de la densité de défauts d'interface	58
(i)	Méthode de Terman	58
(ii)	Méthode de Castagné-Vapaille	60
(iii)	Méthode de la conductance.....	60
(4)	Domaine de validité des méthodes d'extraction des D_{it}	62
(5)	Logiciel d'extraction de données des mesures C-V.....	62
D)	La microscopie à sonde de Kelvin (plus communément appelée "Kelvin probe")	63
(a)	Cas général	63
(b)	Application sur un échantillon oxydé	64
E)	Couplage des mesures de Kelvin probe et C-V	66
III.	CARACTERISATION CHIMIQUE.....	66
A)	Analyse de surface XPS	66
(a)	Energie de liaison	66
(b)	Interprétation des spectres XPS	67
B)	Analyse SIMS.....	67
(a)	Principe de détection	68
(b)	Interprétation des résultats.....	68
IV.	CONCLUSION DU CHAPITRE 2	68
V.	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2	69

CHAPITRE 3: PREPARATION DE LA SURFACE: PRE-PASSIVATION	71
I. INTRODUCTION DU CHAPITRE 3	71
II. LES NETTOYAGES ETUDIES	71
A) <i>Influence du nettoyage</i>	71
B) <i>Les chimies</i>	72
III. PASSIVATION DE SURFACE PAR LES LIAISONS HYDROGENE	72
A) <i>Principe</i>	72
B) <i>Evolution de la passivation</i>	73
(a) Mesures Sinton	73
(b) Mesures Kelvin probe	74
IV. NETTOYAGE EN FONCTION DU DOPAGE	77
A) <i>Protocole expérimental</i>	77
B) <i>Résultats</i>	78
C) <i>Bilan</i>	79
V. INTERET D'UN OXYDE NATIF	81
A) <i>Impact sur le retard à la nucléation</i>	81
B) <i>Rôle du SiO₂ d'interface d'après la littérature</i>	82
C) <i>Pourquoi pas un SiO₂ obtenu par d'autres techniques ?</i>	84
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE 3	84
VII. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3	85
CHAPITRE 4: OPTIMISATION DE LA PASSIVATION DE SURFACE PAR AL₂O₃ ALD	87
I. INTRODUCTION DU CHAPITRE 4	87
II. DEPOT ALD	88
A) <i>Présentation du bâti Beneq TFS 200</i>	88
(a) Dépôts de type thermique et plasma	89
(b) Choix du type de dépôt plasma	92
III. PARAMETRES DE DEPOT	93
A) <i>Les échantillons</i>	93
B) <i>Comparaison avec les Simulations PV Lighthouse</i>	93
C) <i>Protocole expérimental</i>	95
D) <i>Epaisseur d'Al₂O₃</i>	96
E) <i>Température de dépôt</i>	99
F) <i>Temps et puissance de plasma oxygène</i>	101
IV. RECUI D'ACTIVATION	103
A) <i>Température et atmosphère de recuit</i>	103
B) <i>Variation du temps de recuit</i>	104
V. RECAPITULATIF SUR L'OPTIMISATION DU PROCEDE DE DEPOT DE LA COUCHE D'AL ₂ O ₃	106
VI. CONCLUSION DU CHAPITRE 4	109
VII. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 4	110

CHAPITRE 5: ETUDE DE L'INTERFACE ENTRE L'AL₂O₃ ET LE SILICIUM..... 113

I.	INTRODUCTION DU CHAPITRE 5	113
II.	PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET MESURES.....	113
A)	<i>Réalisation des structures MOS</i>	113
B)	<i>Caractérisations électriques</i>	115
(a)	Mesures C-V	115
(1)	Phénomène de charge de la structure MOS	115
(2)	Extraction des charges effectives	117
(3)	Précision sur la détermination de D _{it}	118
(4)	Détermination de D _{it}	121
(b)	Mesures Kelvin Probe et C-V	122
C)	<i>Caractérisations chimiques</i>	125
(a)	SIMS.....	125
(b)	XPS.....	127
III.	PHENOMENE D'ACTIVATION DE LA PASSIVATION	129
A)	<i>Origines des charges</i>	129
B)	<i>Distribution des charges à travers la structures Al₂O₃/SiO₂/Si avant recuit</i>	130
C)	<i>Dynamique des charges à travers les couches après recuit d'activation</i>	131
IV.	HYDROGENATION DE LA COUCHE DE PASSIVATION.....	131
A)	<i>Plasma d'hydrogène au sein du dépôt</i>	131
B)	<i>Encapsulation ALD Plasma par ALD thermique</i>	133
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE 5	135
VI.	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5	136

CHAPITRE 6: CAS DE L'ENCAPSULATION AL₂O₃/SiN_x..... 137

I.	INTRODUCTION DU CHAPITRE 6	137
II.	DEPOT DU SiN _x :H	137
A)	<i>Intérêt de l'encapsulation</i>	137
B)	<i>Optimisation optique</i>	138
C)	<i>Cloquage de la couche de passivation</i>	140
(a)	Condition d'apparition.....	140
(b)	Forme et origine des cloques	141
III.	PASSIVATION AL ₂ O ₃ /SiN _x	143
A)	<i>Protocole expérimental</i>	143
B)	<i>Resultats</i>	144
(a)	Efficacité de la passivation	144
(b)	Charges et défauts d'interface dans l'Al ₂ O ₃ /SiN _x :H	146
(c)	Analyse SIMS	147
(d)	Profilages XPS	149
(1)	Exemple du silicium Si2p.....	149
(2)	Positions des interfaces et pourcentages atomiques	149
(3)	Energies de liaisons.....	150
IV.	DYNAMIQUE DE PASSIVATION	153
A)	<i>Bilan et pistes d'amélioration</i>	154
V.	CONCLUSION DU CHAPITRE 6	155
VI.	BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 6	156

CHAPITRE 7: CAS DU RECUIT DE "FIRING"	159
I. INTRODUCTION DU CHAPITRE 7	159
II. PROTOCOLE ET MESURES	159
A) <i>Procédé expérimental.</i>	159
B) <i>Impact sur la passivation</i>	160
C) <i>Modifications physiques : Mesures AFM</i>	161
D) <i>Evolution des caractéristiques électriques de la couche de passivation</i>	162
E) <i>Chimie de l'interface après firing</i>	165
III. ANALYSE DE L'IMPACT DU RECUIT DE FIRING SUR LA PASSIVATION DE SURFACE	167
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE 7	167
V. BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 7	169
CONCLUSION GENERALE DE LA THESE	171
ANNEXE.....	173
I. MESURE DE CHARGES A L'INTERFACE Al_2O_3/Si	173
A) <i>Dépôt de charges par effet corona</i>	173
B) <i>Bille de mercure</i>	175
II. FABRICATION DU MASQUE PHYSIQUE.....	175
III. REACTEUR ECR-PECVD.....	176
IV. BIBLIOGRAPHIE DE L'ANNEXE	178
TABLES	179
I. PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	179
A) <i>Publications dans revue avec comité de lecture</i>	179
B) <i>Conférences avec comité de lecture</i>	179
C) <i>Conférences sans comité de lecture</i>	179
II. INDEX DES ABREVIATIONS.....	181
III. TABLE DES ILLUSTRATIONS.....	183
IV. TABLE DES TABLEAUX	187
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	189
RESUME DE LA THESE.....	198

Introduction générale

I. Evolution et contexte économique du photovoltaïque

Depuis une vingtaine d'années, les mises en garde de la communauté scientifique sur le réchauffement de la planète, lié à une augmentation des catastrophes naturelles, ont permis une prise de conscience mondiale sur notre consommation énergétique et ses conséquences. Les objectifs chiffrés des gouvernements européens furent favorables au développement des énergies renouvelables avec notamment l'objectif d'atteindre 20% d'énergies renouvelables dans la consommation finale d'électricité en Europe d'ici 2020. La filière photovoltaïque, jusqu'alors réservée à une utilisation d'appoint pour des lieux hors réseau, connut une croissance soudaine, grâce à un soutien important de certaines institutions gouvernementales. La croissance continue du marché du photovoltaïque, a permis d'atteindre en 2012 la barre des 100 GW de puissance cumulée installée dans le monde (cf. Figure 1), la part du silicium cristallin étant de 85% environ. Cette tendance s'est confirmée avec l'année 2013 en dépassant largement les 100 GW.

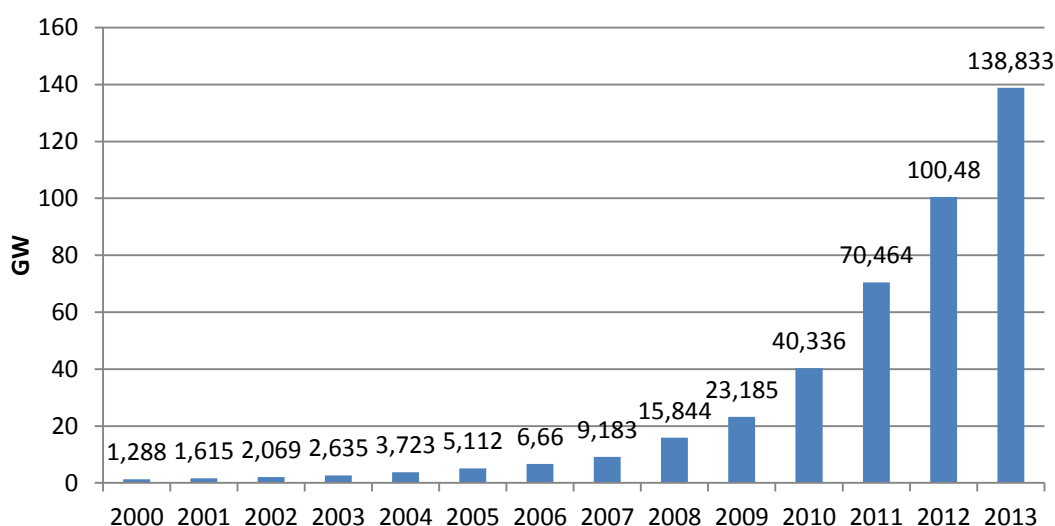


Figure 1 : Evolution de la puissance cumulée d'énergie d'origine photovoltaïque installée dans le monde sur la période 2000 à 2013 [MaOR14]

Cependant, cette croissance s'est accompagnée depuis 2011 d'une crise du marché photovoltaïque, principalement due à une inondation, voire saturation, du marché en panneaux solaires à faible coût venus principalement d'Asie. Cette crise du marché a contraint plusieurs fabricants européens, américains et chinois, à diminuer considérablement leurs prix de vente, et pour bon nombre d'entre eux à passer sous la barre de rentabilité et finalement à cesser leurs activités. En effet, en l'espace de 3 ans, le prix du watt photovoltaïque est passé de 1,7 € en 2011 à moins de 0,5 € en 2013 pour la filière silicium cristallin.

Ce contexte difficile pour les industriels du solaire n'a pourtant pas diminué l'attrait de cette technologie. En effet, le coût de l'électricité domestique est en constante augmentation quand celui du solaire diminue. Plusieurs études montrent qu'avec cette tendance, l'énergie solaire atteindra la

parité réseau à l'horizon 2020 [MiBa13] (cette donnée est néanmoins dépendante des contextes énergétiques nationaux). En effet, la courbe d'apprentissage sur le coût des modules solaires représentée en Figure 2 montre que le prix des panneaux diminue de 20% lorsque la capacité de production mondiale est multipliée par deux. La diminution du prix des panneaux est liée à diverses causes: innovations tant sur les procédés de fabrication que sur les architectures de cellules, prix du silicium, augmentation des capacités de production mono site, nouveaux concepts.....

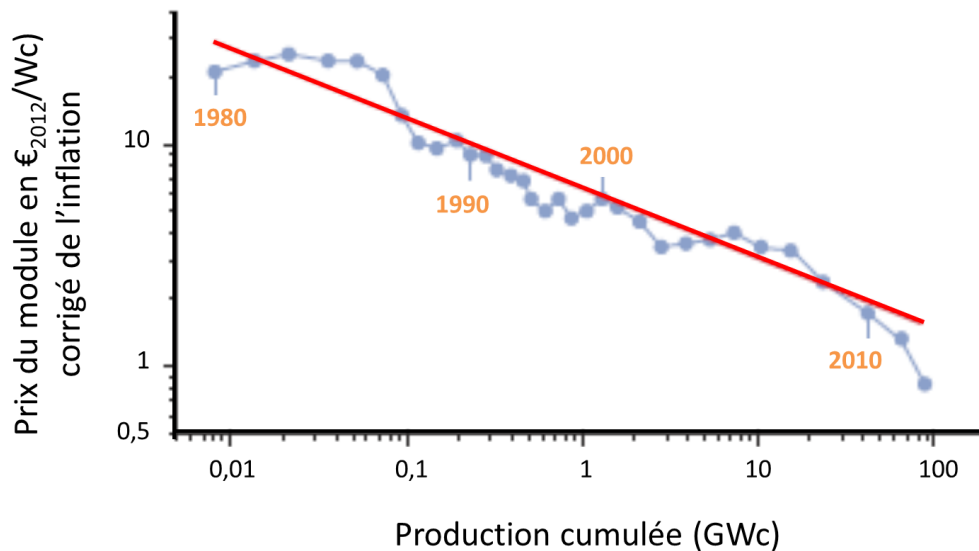


Figure 2 : Courbe d'apprentissage des modules photovoltaïques entre 1980 et 2012 [MiBa13]

Ces prévisions économiques et environnementales rendent la recherche dans l'énergie photovoltaïque d'autant plus cruciale. En effet, une augmentation significative de l'efficacité d'une cellule, sans modification de son coût de production, permettrait de diminuer significativement l'indicateur €/W. Depuis plusieurs années, chaque innovation sur l'architecture des cellules a permis la diminution de ce facteur. C'est pourquoi, les efforts de recherche sur de nouvelles architectures, des concepts innovants axés sur les nanostructures ou l'organique ont connu un fort développement ces dernières années. Néanmoins, jusque maintenant, de nombreux espoirs fondés sur les résultats obtenus en recherche ne se sont pas concrétisés au niveau industriel (coût de production, durée de vie, passage à grand échelle,...) et la filière silicium cristallin représente encore la majeure partie du marché.

II. Filière photovoltaïque silicium

En 2014, la production mondiale de modules repose à environ 92% sur le silicium cristallin. Les cellules de type p en forment la majorité, 86% de la totalité. La répartition entre mono- et multicristallin s'établit (toujours au niveau de la globalité) respectivement à 24% et 62% [Sola14]. Les cellules à haut rendement représentent respectivement 10% et 27% des cellules mono- et multicristallin, et devraient combler complètement le marché du Si multicristallin de type p en 2018. Même si l'architecture à contacts interdigités en face arrière, IBC (*Interdigitated Back Contact*), est soutenue par beaucoup d'efforts de recherche, le processus de réalisation de cette dernière est encore trop complexe pour être viable économiquement. Actuellement, l'efficacité des cellules à haut rendement

varie sur les lignes de production entre 19 et 23%. La limite théorique récemment recalculée par Richter. A et al [RiHG13] étant de 29,43% pour des cellules en silicium non dopé de 110 μm d'épaisseur, le marché estime qu'il subsiste encore de réelles évolutions à faire sur cette technologie, notamment en ce qui concerne les contacts, les émetteurs et la passivation. Selon Richard M. Swanson, fondateur de SUNPOWER, "... In fact, all aspects are in place for approaching 29% except for the existence of a suitable passivated contact technology." [Swan05]

III. Enjeux de la passivation de surface et état de l'art

Grâce à une optimisation poussée, la société Panasonic a pu présenter à la conférence WCPEC-6, qui a eu lieu en Novembre 2014, la première cellule solaire à 25,6% battant ainsi le record obtenu sur la cellule PERL (*Passivated Emitter, Rear Locally-diffused solar cells*) de UNSW affichant un rendement de 25% en 2009 [Gree09] (à noter que cette même cellule avait déjà établi le record 10 ans auparavant à 24,7%. La modification de la norme IEC 60904-3: Ed. 1 en la norme IEC 60904-3: Ed. 2 (ASTM G173) a permis ce "gain" de 0,3% sur la valeur du rendement). Les valeurs caractéristiques des cellules de Panasonic sont données dans le Tableau 1-1 ci-dessous. La progression nette du courant de court-circuit J_{sc} est une des caractéristiques typiques de la diminution des défauts. Toutefois cette amélioration impacte légèrement la tension de circuit ouvert V_{oc} et le facteur de remplissage FF (*Fill Factor*). La volonté de Panasonic de ne pas communiquer sur cette passivation illustre bien son importance. Il faut aussi noter que la structure de 2014 est différente de 2013 puisque l'ensemble des contacts est reporté en face arrière contrairement à la cellule de 2013. Ce qui contribue à l'augmentation de l'efficacité de la cellule en supprimant l'ombrage face avant des contacts.

Tableau 1-1 : Evolution des paramètres record des cellules de Panasonic

	Surface (cm^2)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	Eff (%)
2013	143,7	39,5	0,750	83,2	24,7
2014	143,7	41,8	0,740	82,7	25,6
Progression (%)		+5,8	-1,3	-0,6	+3,6

La passivation, et en particulier la passivation de surface des cellules, est donc un des éléments clefs dans le rendement de conversion final.

Le deuxième intérêt de l'utilisation d'une couche de passivation, est de pouvoir conserver l'efficacité d'une cellule en réduisant l'épaisseur de celle-ci. En effet, le silicium représentant un tiers du coût total d'une cellule, sa consommation doit être réduite pour satisfaire les objectifs de coût pour les cellules à venir comme illustré sur la Figure 3, tirée de l'étude de Alan C. Goodrich et al. [GPJW13].

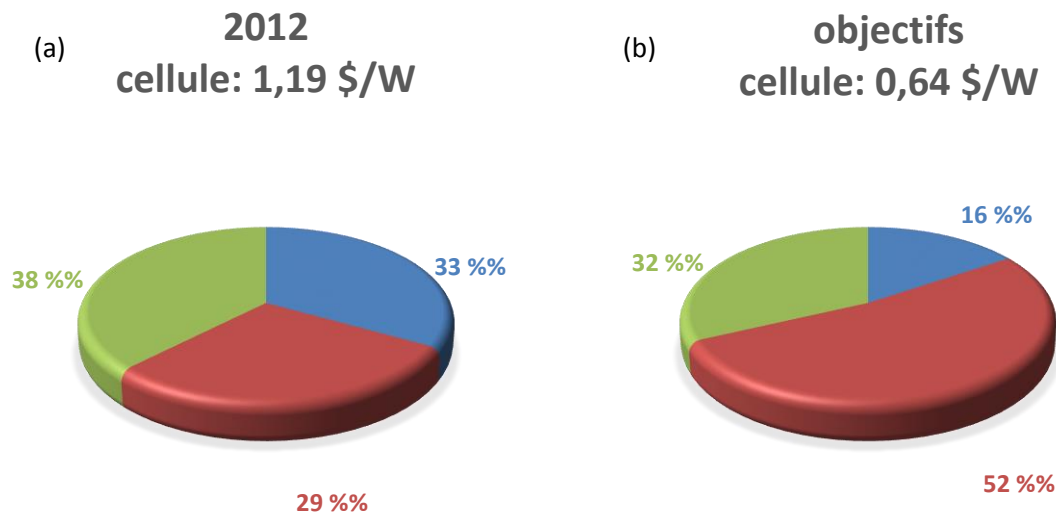


Figure 3 : Répartition des coûts d'une cellule en 2012 (a) et avec les améliorations technologiques attendues dans le futur (b)

Des efforts de recherche ont été faits pour diminuer la quantité de silicium nécessaire en diminuant l'épaisseur des cellules de 380 μm à 200 μm . Aujourd'hui, les cellules étudiées sont réalisées sur des substrats d'environ 160 μm . Une des premières conséquences sur la diminution de la quantité de silicium, est l'augmentation de l'influence des états de surface sur les caractéristiques de la cellule. Afin de maintenir le rendement, il est alors nécessaire de minimiser les défauts de surface en les contrôlant grâce à une passivation de surface adaptée.

IV. Contexte de la thèse

A) Les projets ANR PROTERRA et BIFASOL

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre de deux projets ANR : PROTERRA et BIFASOL. Chacun de ces projets avait pour but de développer différentes étapes innovantes du procédé de fabrication de cellules solaires afin d'en diminuer le coût et aussi d'en augmenter le rendement de conversion.

(a) PROTERRA

Le projet PROTERRA (2011-2013) faisait intervenir 2 partenaires académiques, l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon) et l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie), le CEA-INES (Institut National de l'Energie Solaire) ainsi que deux partenaires industriels, TECHNIC fabricant de produit chimiques et Photowatt (coordinateur) (devenu EDF ENR PWT) fabricant national de panneaux solaires depuis l'élaboration du silicium multicristallin jusqu'à la réalisation des panneaux. Le but de ce projet était de réaliser une cellule de type PERC (explicitée plus en détail dans le chapitre 1) en silicium monocristallin de type p avec un panel de nouveaux procédés de fabrication permettant d'obtenir sur une ligne de production un rendement de 20%. Le projet a permis l'étude des étapes de fabrication suivantes:

- Réduction de l'épaisseur du substrat
 - De 250 μm à 180 μm
- Emetteur sélectif en face avant
 - Ablation laser des couches de passivation et ARC
 - Dopage localisé
 - Alignement des contacts avec les zones surdopées
- Métallisation face avant de type nickel-cuivre
 - Croissance sélective
 - Stabilité mécanique
 - Propriété électriques
- Passivation face arrière par Al_2O_3 déposée par ALD
 - Choix des paramètres de dépôt
 - Compatibilité avec les autres étapes de fabrication
- Métallisation face arrière et BSF (Back Surface Field) localisé
 - Qualité du contact
 - Choix du type de pâte aluminium
 - Ablation de l' Al_2O_3
- Nouvel encapsulant module

L'étude de la passivation de surface par l' Al_2O_3 déposée par ALD se retrouve alors dans le développement d'une technique de passivation efficace et industrialisable. Pour ce projet, la passivation par alumine est alors étudiée sur du silicium type p avec un dopage de $2,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

(b) BIFASOL

Le projet ANR BIFASOL (2012-2014) s'inscrit dans la même logique que celle du projet PROTERRA. La différence réside dans le type de structure étudiée. Ici la structure de cellule est bifaciale de type n (elle aussi explicitée dans le chapitre 1). Cette étude fait intervenir 3 laboratoires, ICube (Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie), l'ILV (Institut Lavoisier de Versailles) et l'IEMN (Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie), le CEA-INES (Institut National de l'Energie Solaire) et un partenaire industriel à savoir, KMG Chemicals. Le but du projet BIFASOL est d'obtenir une cellule proche de 22% au niveau pré-industriel avec de nouvelles briques technologiques minimisant le nombre d'étapes de fabrication. Les étapes et les études menées sont récapitulées ci-dessous :

- Substrat type n, réduction de l'épaisseur du substrat
 - De 250 μm à 160 μm
- Codiffusion des couches dopées
 - Dépôt de couche dopante SiN :B et SiN :P en face avant et arrière, respectivement
 - 1 seul recuit pour réaliser les deux surdopages
 - Profils des émetteurs
- Surdopage laser pour l'amélioration de la qualité des contacts
 - Paramètres laser (longueur d'onde, fluence et nombre de coups)
 - Motifs de grille

- Passivation face avant $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$
 - Paramètres de dépôt et impact de l'encapsulant
 - Propriétés optiques
 - Compatibilité des nettoyages avec les étapes précédentes
- Passivation face arrière a-Si/SiN_x:H
 - Paramètres de dépôt
- Ablation des diélectriques
 - Alignement avec les zones surdopées
- Métallisation par procédé électrolytique sur face avant et arrière simultanément
 - Sélectivité de la métallisation
 - Paramètres du nickel en tant que barrière de diffusion au Cuivre

B) Déroulement de la thèse

Soutenue par les projets ANR BIFASOL (cellule bifaciale de type n) et PROTERRA (cellule PERC de type p) au niveau des moyens et par l'Ecole Centrale de Lille au niveau de mon support de doctorat, cette thèse a eu pour but d'étudier le mécanisme de passivation de surface du silicium, monocristallin Cz de type p (en volume pour la structure PERC et sur émetteur dopé pour la structure bifaciale), par de l' Al_2O_3 déposée par ALD (dépôt par couches atomiques) via l'optimisation des paramètres du procédé de dépôt mais aussi par son intégration dans le(s) processus de fabrication, ceci afin d'augmenter le rendement des cellules sans impacter significativement le coût de fabrication.

Le premier chapitre présentera les deux architectures de cellules étudiées durant cette thèse, ainsi que les différentes notions fondamentales inhérentes à l'étude de la passivation de surface.

Le chapitre 2 explicitera les diverses techniques et méthodes, photo-électriques, électriques et chimiques, utilisées pour la caractérisation de cette passivation de surface.

Avant d'aborder la passivation par Al_2O_3 , le chapitre 3 traitera de l'importance du nettoyage des substrats. Celui-ci, ainsi que son optimisation sur les matériaux qui concernent cette thèse, y seront présentés.

Les chapitres 4 et 5 constituent le cœur de cette thèse. Le chapitre 4 décrira l'étape de dépôt de l' Al_2O_3 par ALD ainsi que son optimisation. Le chapitre 5, quant à lui, se concentrera sur sa caractérisation et l'explication des mécanismes le régissant, explicités grâce aux outils présentés dans le chapitre 2.

Finalement les chapitres 6 et 7 traitent de l'intégration du procédé de passivation dans le processus de fabrication des cellules, à savoir les effets, d'une part, de l'encapsulation de l'alumine par du nitrure de silicium (chapitre 6) cas rencontré aussi bien en face avant pour la couche antireflet qu'en face arrière pour sa protection éventuelle lors de l'étape de métallisation, et d'autre part, du recuit dit de "firing" des contacts (chapitre 7) dans le cas de contacts sérigraphiés.

La conclusion générale récapitulera l'essentiel des résultats obtenus et donnera des pistes de réflexion sur la suite de cette étude, ainsi que sur l'amélioration continue de la passivation de surface pour des applications photovoltaïques.

V. Bibliographie

- [GPJW13] A. C. Goodrich, D. M. Powell, T. L. James, M. Woodhouse, and T. Buonassisi, "Assessing the drivers of regional trends in solar photovoltaic manufacturing," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, p. 2811, 2013..
- [Gree09] M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 17, no. 3, pp. 183–189, 2009.
- [MaOR14] G. Masson, S. Orlandi, and M. Reking, "Global market outlook for photovoltaics 2014-2018," 2014.
- [MiBa13] A. Mine and J.-L. Bal, "Anticiper le développement du solaire photovoltaïque compétitif," 2013.
- [RiHG13] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Reassessment of the Limiting Efficiency for Crystalline Silicon Solar Cells," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 4, pp. 1184-1191, Oct. 2013.
- [Sola14] Solarbuzz, "Multicrystalline Silicon Modules to Dominate Solar PV Industry in 2014, According to NPD Solarbuzz | Solarbuzz," 2014. <http://www.solarbuzz.com/news/recent-findings/multicrystalline-silicon-modules-dominate-solar-pv-industry-2014>.
- [Swan05] R. M. Swanson, "Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells," in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*, 2005, pp. 889–894.

Chapitre 1: Principes théoriques et état de l'art

I. Introduction du chapitre 1

Le but de ce chapitre est de présenter le contexte technologique et de rappeler les concepts théoriques qui seront utilisés au cours de ce travail.

Dans un premier temps, le fonctionnement d'une cellule solaire silicium à homo-jonction sera brièvement rappelé, ce qui permettra d'introduire les deux types de structures de cellules qui ont servi de support à cette thèse. Un encart sera dédié au matériau à partir duquel les cellules en silicium cristallin peuvent être fabriquées.

Un point théorique sur les différents types de recombinaisons qui ont lieu au sein du matériau fournira les bases de la mesure de durée de vie des porteurs minoritaires. Ces bases permettront d'expliquer le choix de ce paramètre comme facteur de qualité du matériau pour la réalisation d'une cellule solaire.

Ensuite, la passivation de surface est présentée via les deux principes qui vont régir son fonctionnement: la passivation chimique et la passivation par effet de champ. La dégradation induite par l'éclairement (LID) sera remémorée car elle interviendra sur la majeure partie des matériaux qui seront utilisés.

Enfin, les candidats à la passivation de surface du silicium seront présentés avec une attention particulière sur l'alumine (Al_2O_3) déposée par couche atomique (ALD). Un état de l'art de la passivation par Al_2O_3 présente l'état actuel des connaissances quant à ses paramètres de dépôt et les phénomènes électriques et physiques mis en jeu. Cet état de l'art explicite le positionnement de la thèse et les objectifs auxquels elle se propose de répondre.

II. Cellules solaires silicium

A) Structure simplifiée et effet photovoltaïque

La fonction d'une cellule solaire est de générer une énergie électrique à partir de l'énergie lumineuse. Son rôle est alors de capter la lumière, de convertir les photons en paires électron-trou pour ensuite collecter ces porteurs grâce aux contacts métalliques situés de part et d'autre (dans la majorité des cas, actuellement) de la cellule (Figure 1-1).

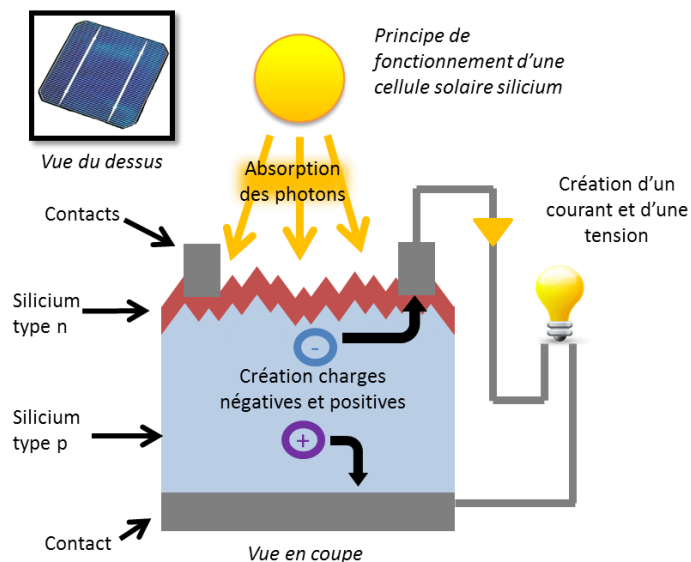


Figure 1-1 : Structure simplifiée d'une cellule solaire silicium de type p.

La cellule de base est constituée d'une jonction PN permettant de séparer efficacement les paires électron-trou, afin de minimiser les recombinaisons. Le principe de séparation est schématisé sur la Figure 1-2 grâce à la représentation sous forme de diagramme de bande.

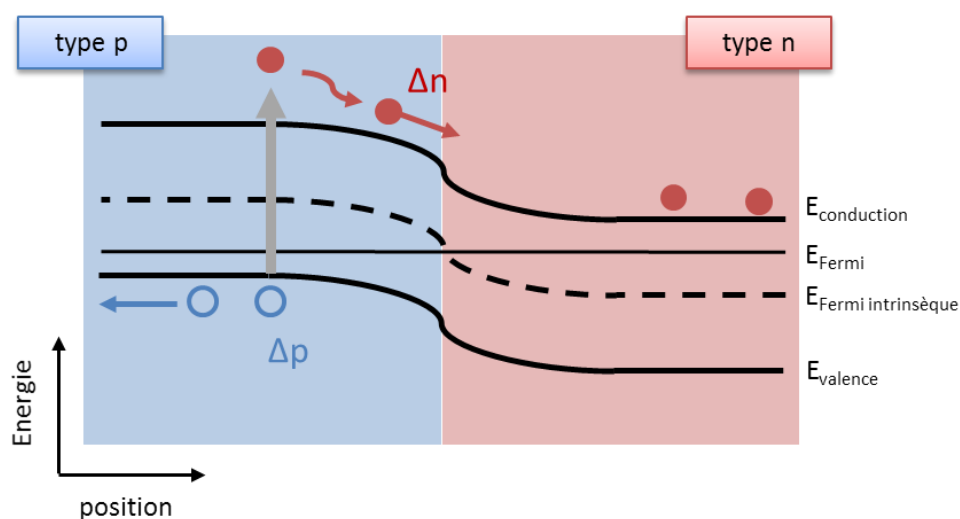


Figure 1-2 : Création et collecte des paires électron-trou dans une jonction PN.

Lorsque la cellule est soumise à un éclairage, des porteurs sont générés de chaque côté de la jonction et diffusent suivant le schéma de la Figure 1-2. Ceci va engendrer une augmentation de la concentration des trous du côté p et des électrons du côté n. La modification des concentrations va générer un champ électrique opposé à celui de la jonction. A l'équilibre une tension apparaît aux bornes de la cellule solaire : c'est l'effet photovoltaïque.

La face avant de la cellule solaire est texturisée sous forme de pyramides grâce à une gravure chimique à base de KOH qui suit les plans cristallins du silicium. L'ajout de cette texturisation de surface permet d'augmenter le piégeage optique et ainsi l'absorption sur tout le spectre solaire.

B) Structures PERC et Bifaciales

Différents matériaux semiconducteurs sont utilisés pour réaliser la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique, ainsi que différentes structures de cellules qui sont apparues au fur et à mesure du développement technologique. Ici, seules les cellules en silicium de type PERC (*Passivated Emitter and Rear Contacts solar cells*) et bifaciales sont présentées; elles ont constitué, respectivement, les terrains d'études des projets PROTERRA et BIFASOL mentionnés dans l'introduction générale.

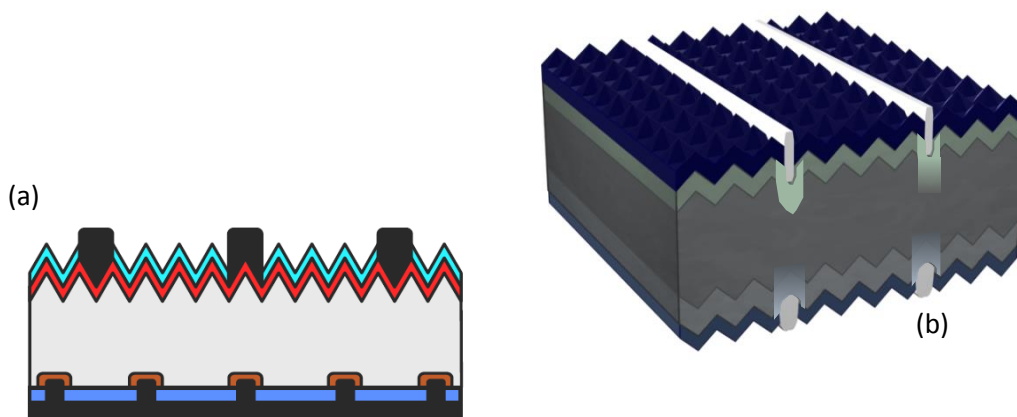


Figure 1-3 : (a) Cellule de type PERC, (b) Cellule bifaciale.

(a) Structure PERC

La cellule PERC reprend le schéma classique d'une cellule solaire avec une simple jonction PN. Cette structure est caractérisée par la présence d'une couche de passivation à la fois sur l'émetteur et la base de la cellule solaire; cette passivation est réalisée grâce à des diélectriques transparents. Les métallisations face avant et face arrière sont réalisées par sérigraphie ou par dépôt électrolytique. Dans le premier cas, les pâtes métalliques utilisées "traversent" les passivations lors d'une étape de recuit à haute température ("firing"), dans le second cas, une étape d'ablation de ces couches est nécessaire afin de réaliser les contacts. L'étape de recuit à haute température permet aussi la diffusion d'aluminium dans le silicium type p et réalise un surdopage localisé au niveau des contacts. Dans le cas des cellules PERC, le champ de surface arrière, plus communément appelé BSF (*Back Surface Field*), est apporté par le diélectrique de passivation. Sur la Figure 1-3 (a), un émetteur de $80-100 \Omega/\square$ de type n est présent en face avant. La base est donc de type p avec un dopage autour de $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ce type

de cellule permet d'obtenir des rendements autour de 19% avec un faible coût et domine donc le marché.

(b) Structure Bifaciale

Une stratégie pour augmenter la collecte de lumière est d'utiliser les deux faces de la cellule en profitant de l'albedo disponible en face arrière. Les cellules bifaciales permettent d'obtenir des rendements supérieurs à 30% en cumulant le rendement des deux faces (Figure 1-3 (b)). Leur structure est proche de celle des cellules PERC type p, la différence réside dans l'absence d'un contact pleine plaque en face arrière. De plus la réalisation des contacts face avant et face arrière sur des zones surdopées peut se faire grâce à un dépôt électroless. Cette configuration ne nécessite pas de recuit haute température pour la diffusion d'un BSF localisé. C'est l'approche choisie dans le cadre de l'ANR BIFASOL.

C) Silicium industriel

(a) Type p et n

Les cellules solaires, qu'elles soient à homo- ou hétéro-jonction, peuvent être réalisées à partir de silicium de type p ou n. Il suffit alors de diffuser l'émetteur approprié pour former la jonction PN. Aujourd'hui la majeure partie des cellules solaires est fabriquée à partir de silicium de type p et cela pour des raisons plutôt historiques. En effet, les premières cellules solaires ont été utilisées comme source d'énergie pour les satellites (et elles le sont toujours). Les cellules de type-p avaient alors montré une meilleure résistance aux radiations spatiales. Ceci a lancé, au début des années 60, le développement des cellules sur substrat de type p avec un émetteur dopé au phosphore [GIPB12]. L'industrie s'est alors concentrée sur ce type de cellule, ce qui les a rendu plus répandues et moins coûteuses. Cependant le silicium de type p est très sensible aux contaminations métalliques lors des procédés d'élaboration métallurgiques, ce qui engendre la création de nombreux centres de recombinaison (pièges) en son sein et donc des durées de vie de porteurs en volume plus faibles que celles obtenues sur du silicium de type n. C'est pourquoi, les perspectives de développement des cellules solaires silicium s'orientent de plus en plus vers des cellules à base de type n. Le besoin d'un rendement de conversion élevé affichant une stabilité dans le temps, ajouté à la réduction des coûts de fabrication lors de procédés métallurgiques, en font un excellent candidat. De plus le silicium de type n, réalisé par croissance Cz, ne présente pas le phénomène de dégradation par la lumière appelé LID (*Light Induced Degradation*), qui sera détaillé dans la partie Chapitre 1: IV. D).

(b) Type de croissance

(1) Float zone : Fz

La croissance de type Float zone (Fz) permet d'obtenir du silicium de haute qualité avec un taux d'oxygène et de carbone extrêmement faible, inférieur à $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La croissance de lingots Fz repose sur le principe de la zone fondue (Figure 1-4 (a)). Un lingot de silicium polycristallin est mis en vis-à-vis avec un lingot monocristallin se terminant par une pointe. Le lingot polycristallin est fondu en surface et est rapproché de la pointe du lingot monocristallin qui sert alors de départ à la cristallisation. La zone fondue est soit générée par induction électromagnétique ou par chauffage laser. Cette zone fondue sert de filtre à impuretés car elle capte et garde toutes les impuretés du matériau. Il suffit alors

de déplacer le système de chauffage le long du lingot polycristallin pour le purifier et le cristalliser en même temps. Le dopage est aussi réalisé lors de cette étape en procédant à la purification sous une atmosphère mêlant un gaz inerte (N_2 ou Ar) à un gaz dopant (PH_3 pour type n et B_2H_6 pour type p). Ce procédé a l'avantage de ne pas mettre en contact le silicium avec d'autres matériaux durant la croissance ce qui permet de conserver une pureté élevée. Cependant, son coût de mise en œuvre reste plus élevé car il est difficile d'obtenir des lingots de grandes dimensions, leur résistance mécanique étant plus faible à cause du manque d'oxygène, ce qui diminue le rendement de production (casse) [Fran10]. Ce type de croissance pour le silicium est essentiellement utilisé pour la microélectronique ou le laboratoire d'études.

(2) Czochralski : Cz

La croissance par procédé Czochralski, appelée croissance Cz, est une technique peu coûteuse car elle produit des lingots de grandes dimensions avec une forte résistance mécanique. La contrepartie est la présence d'un taux d'impuretés élevé, de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} . La présence d'impuretés, telles que l'oxygène (provenant du creuset en quartz) et le carbone (provenant des parois en graphite du four), est liée au procédé de croissance Figure 1-4 dont le principe repose sur la fusion de polysilicium (b). Le dopage est réalisé en ajoutant dans le mélange en fusion de la poudre de dopant. Le creuset en quartz est alors mis en rotation, puis une pointe d'amorce cristalline vient amorcer la cristallisation du lingot. En contrôlant la température et la vitesse de tirage du mélange en fusion, il est possible d'extraire un lingot monocristallin du creuset.

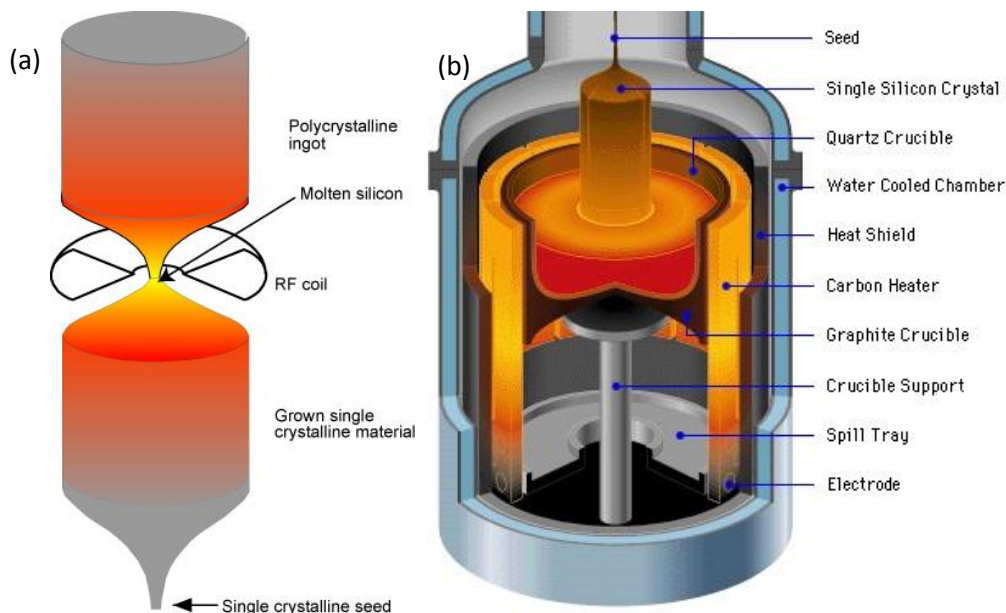


Figure 1-4 : Schéma de principe de la croissance Float zone (Fz) (a) et Czochralski (Cz) (b).

(3) Solidification dirigée: le silicium multicristallin

Le silicium multicristallin (mc-Si) n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse. Toutefois, ce type de silicium, obtenue par solidification dirigée, représente plus de 60% de la production en 2014 [Sola14] et les résultats de cette thèse pourront lui être adaptés à l'avenir. Le silicium multicristallin

est moins coûteux que son homologue monocristallin; en effet, son procédé de réalisation, plus simple, permet d'obtenir directement un substrat rectangulaire. La contrepartie est la présence de grains favorisant les centres de recombinaisons. Il en résulte un rendement de conversion de 2 à 3% inférieur à celui obtenu par une cellule réalisée en monocristallin.

III. Les mécanismes de recombinaisons

De manière très générale, la génération d'une paire électron-trou au sein d'un semi-conducteur est réalisée suite à un apport d'énergie. Cette énergie peut provenir d'une particule très énergétique, d'un champ électrique intense ou encore d'un photon; ce dernier phénomène étant à la base du principe de génération par effet photovoltaïque. Une fois cette génération effectuée, il existe dans les matériaux semi-conducteurs trois principaux phénomènes gérant la recombinaison en volume de cette paire électron-trou: les recombinaisons radiatives, Auger et SRH (*Schockley-Read-Hall*). Dans le cas des cellules solaires, il faut leur ajouter les recombinaisons survenant en surface du matériau. La description de ces différentes sources de recombinaison et leur influence respective sur la durée de vie effective des porteurs minoritaires, sous faible et forte injection, est détaillée ci-après.

A) Génération et recombinaison de porteurs

Lorsqu'un semiconducteur est soumis à un éclairage, une partie en est réfléchi (d'où la nécessité pour les cellules solaires d'incorporer différentes approches pour minimiser cette réflexion: texturisation de surface et couche antireflet) et l'autre absorbée. Cette partie absorbée, à condition que l'énergie des photons la constituant soit supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semiconducteur, apporte une énergie supplémentaire aux porteurs présents dans le semiconducteur et leur permet de passer en bande de conduction, c'est le phénomène de (photo-)génération. La quantité de porteur n et p présente à tout instant est donnée par :

$$n = n_0 + \Delta n \qquad p = p_0 + \Delta p \qquad 1.1$$

où n_0 , p_0 les concentrations de porteurs négatifs et positifs à l'équilibre. Δn , Δp les concentrations de porteurs en excès générés lors de l'éclairage.

La recombinaison est le phénomène inverse. L'électron perd son énergie, en créant un photon (principalement pour les matériaux à bande interdite directe) ou plus généralement en la restituant au réseau cristallin (participant ainsi à l'échauffement de celui-ci), pour retourner en bande de valence. Le taux de génération est appelé G ($cm^{-3}s^{-1}$) et le taux de recombinaison R ($cm^{-3}s^{-1}$). La durée de vie des porteurs de charges, τ (s) est définie comme le rapport entre la densité de porteurs en excès, Δn (cm^{-3}) et le taux de recombinaison :

$$\tau = \frac{\Delta n}{R} \qquad 1.2$$

B) Recombinaison radiative

Ce type de recombinaison spontanée est le phénomène inverse de la génération par illumination. La recombinaison de la paire électron-trou génère un photon dont l'énergie correspond à celle du gap du semi-conducteur. Puisque cette recombinaison nécessite la présence simultanée d'un trou et d'un électron en vis-à-vis, celle-ci est liée à la concentration de trous et d'électrons dans le matériau et à l'intensité lumineuse. Dans le cas de silicium de type p, $p_0 = N_{dop}$ et $n_0 = n_i^2 / N_{dop}$. Sous éclairage: $n_0 \ll \Delta n$. N_{dop} est la quantité de donneurs, N_D dans le cas d'un silicium de type n, ou la quantité d'accepteurs N_A dans le cas d'un type p. D'autre part, en l'absence de pièges $\Delta n = \Delta p$. Il vient alors l'expression de la recombinaison radiative:

$$R_{rad} = Bnp = B(\Delta n)(N_{dop} + \Delta n) \quad 1.3$$

avec R_{rad} le taux de recombinaison radiative et B le coefficient de recombinaison radiative qui est fonction de l'énergie du photon et de la température. A titre d'exemple, pour le silicium cristallin à 300 K, $B = 4,73 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [TGWA03]. Le durée de vie radiative est alors donnée par :

$$\tau_{rad} = \frac{\Delta n}{R_{rad}} = \frac{\Delta n}{B(\Delta n)(N_{dop} + \Delta n)} = \frac{1}{B(N_{dop} + \Delta n)} \quad 1.4$$

Cependant, ce type de recombinaison est négligeable dans le silicium. En effet, le silicium étant un matériau à gap indirect, la recombinaison bande-à-bande fait intervenir un photon ainsi qu'un phonon afin de conserver le vecteur d'onde. La présence nécessaire des deux particules limite alors fortement la probabilité de recombinaison spontanée. Là où les recombinaisons radiatives sont négligeables dans le silicium, elles sont prépondérantes dans des matériaux à gap direct comme l'est une majorité des composés III-V tels le GaAs, GaInAs....

Il existe une situation où les recombinaisons radiatives peuvent provoquer une régénération et deviennent dans ce cas-là non-négligeables. Un photon émis lors de la recombinaison peut alors contribuer à la génération d'une paire électron-trou en apportant son énergie. C'est le phénomène de recyclage de photon [StWo74]. Celui-ci est de plus en plus pris en compte lors de la réalisation de modèles destinés à la conception d'architectures optimisées de cellules solaires [DJYW11].

C) Recombinaison Auger

Le second type de recombinaison est réalisé avec trois particules. Ce phénomène se présente lorsqu'un électron transmet son énergie à son voisin. Cette perte d'énergie oblige alors l'électron à retomber en bande de valence pendant que l'électron qui vient de profiter de cet apport d'énergie gagne en énergie potentielle. Ce type de recombinaison est principalement présent lorsqu'un nombre important de porteurs se retrouve en bande de conduction. C'est le cas pour un semi-conducteur fortement dopé, ainsi que pour un fort taux d'injection optique.

$$R_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \approx C_n n^2 p + C_p p^2 n \quad 1.5$$

avec C_n et C_p les coefficients Auger dépendants de la température et n_i la concentration de porteurs du silicium intrinsèque. Le calcul de la valeur de ces coefficients a fait l'objet de plusieurs études. Celle de Altermatt et al. se base sur des expressions empiriques permettant l'obtention de coefficients valables pour des densités de dopage supérieures à 10^{16} cm^{-3} [ASHA97]. Puis Kerr et Cuevas [KeCu02] ont proposé une formulation paramétrée du taux de recombinaison Auger à 300 K, qui est celle la plus utilisée et une des rares à proposer un modèle qui est fonction de la concentration de dopant et de la densité de charge en excès. Cependant, avec l'amélioration des passivations de surface, plusieurs études ont montré les limites de cette formulation. Se basant sur une connaissance plus approfondie des recombinaisons, Richter et al a récemment proposé un nouveau paramétrage, désormais utilisé comme étant la norme [RWCS12]. Cette dernière formulation permet de déterminer avec plus de précision la durée de vie intrinsèque du silicium cristallin à 300 K, en incluant notamment les interactions coulombiennes entre les charges pour les recombinaisons Auger et radiatives. Cette durée de vie peut être calculée en fonction de la densité de dopant ainsi que pour plusieurs taux d'injection.

D) Recombinaison SRH

Ce troisième cas de recombinaison, aussi appelé recombinaison *multiphonon*, est dû à la présence de défauts dans le matériau. Ces défauts induisent des niveaux d'énergie parasites au sein de la bande interdite du semi-conducteur. Ces niveaux d'énergie intermédiaires facilitent alors les recombinaisons en deux étapes des paires électron-trou. Ils jouent le rôle de pièges à porteur en venant capter momentanément le porteur de charge avant de le relâcher dans la bande de valence. Ces défauts proviennent d'imperfections dans la structure cristalline ou d'impuretés (présence d'éléments étrangers). Ils sont quantifiés par la grandeur N_T la densité de pièges, E_T leur niveau d'énergie dans la bande interdite ainsi que par le taux de recombinaison R_{SRH} étudié par Shockley [ShRe52] Read and Hall [Hall52] pour un seul niveau énergétique de défauts :

$$R_{SRH} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{p0}(n + n_1) + \tau_{n0}(p + p_1)} \quad 1.6$$

avec τ_{p0} et τ_{n0} les durées de vie effectives intrinsèques des trous et des électrons qui dépendent de la section de capture des électrons et des trous, respectivement σ_n et σ_p , de la densité de pièges N_T , ainsi que de la vitesse thermique des porteurs de charges v_{th} :

$$\tau_{p0} = \frac{1}{\sigma_p v_{th} N_T} \quad \tau_{n0} = \frac{1}{\sigma_n v_{th} N_T} \quad 1.7$$

et n_1, p_1 des grandeurs statistiques définies par :

$$n_1 = n_i e^{\frac{E_T - E_i}{kT}} \quad p_1 = n_i e^{-\frac{E_T - E_i}{kT}} \quad 1.8$$

où N_c et N_v sont respectivement les densités effectives d'état dans les bandes de conduction et de valence, E_c et E_v leur énergie, et E_T le niveau d'énergie introduit par le défaut. L'expression de la durée de vie par recombinaison SRH, τ_{SRH} , est alors donnée par:

$$\tau_{SRH} = \frac{\tau_{n0}(p_0 + p_1 + \Delta n) + \tau_{p0}(n_0 + n_1 + \Delta n)}{n_0 + p_0 + \Delta n} \quad 1.9$$

E) Recombinaison sous faible et forte injection

L'ensemble des expressions de durée de vie de porteurs dépend du taux d'injection Δn ; dans le cas des cellules solaires, celui-ci est directement lié à la puissance optique reçue par la cellule. Afin de mieux appréhender l'impact de chaque type de recombinaison et du taux d'injection, il est intéressant de distinguer deux cas : la haute injection (HI) définie par la condition $\Delta n \gg p_0$ où le taux d'injection est très supérieur à la concentration en porteurs majoritaires de charge à l'équilibre dans le semiconducteur. Réciproquement la faible injection (FI) est définie lorsque $\Delta n \ll p_0$. Il vient alors pour le silicium de type p :

$$\tau_{rad,HI} = \frac{1}{B\Delta n} \quad \tau_{rad,FI} = \frac{1}{Bp_0} \quad 1.10$$

$$\tau_{Auger,HI} = \frac{1}{(C_n + C_p)\Delta n^2} \quad \tau_{Auger,FI} = \frac{1}{C_p p_0^2} \quad 1.11$$

$$\tau_{SRH,HI} = \tau_{n0} + \tau_{p0} \quad \tau_{SRH,FI} = \tau_{n0} \quad 1.12$$

La simplification des équations permet de voir l'influence de chaque type de recombinaison en fonction du taux d'injection. Ainsi sous forte injection, les recombinaisons Auger et radiatives seront prédominantes. Sous faible taux d'injection, ce sont les recombinaisons SRH qui domineront.

F) Durée de vie effective

L'ensemble des durées de vie permet de définir une durée de vie effective donnée par la relation ci-dessous :

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{auger}} + \frac{1}{\tau_{SRH}} \quad 1.13$$

La décomposition et l'impact de chaque type de recombinaison sont montrés sur la Figure 1-5. La durée de vie effective des porteurs de charges impacte l'efficacité d'une cellule solaire: plus celle-ci sera longue, plus la probabilité de récolter un porteur photocréé par les électrodes de contact sera importante, et augmentera ainsi le rendement de la cellule.

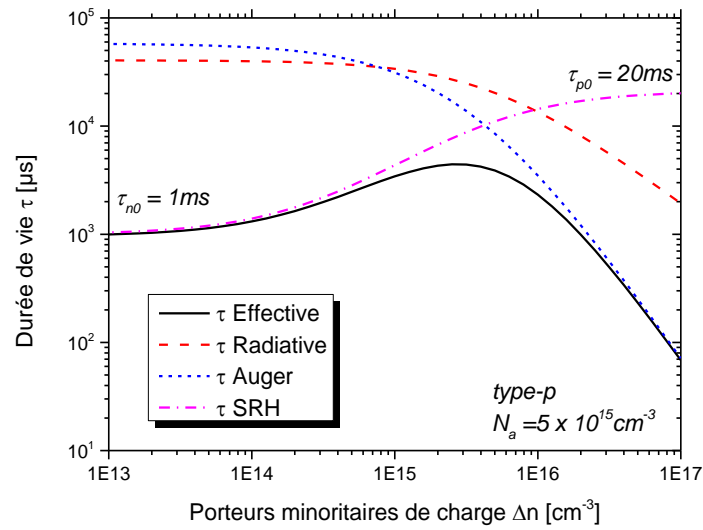


Figure 1-5 : Contribution des différents types de recombinaisons à la durée de vie effective. Courbes obtenues avec le programme de PV Lighthouse et la thèse de M. Kerr [KeOt02].

G) Recombinaisons de surface

La surface du silicium représente une zone particulière en termes de recombinaisons. En effet, la forte discontinuité du réseau cristallin à cet endroit génère une densité élevée de centres de recombinaison, dont les origines sont explicitées dans la partie Chapitre 1: IV. A) ci-après. L'essentiel de ces recombinaisons de surface est de type SRH. En réécrivant l'expression 1.6 par unité de surface pour un défaut simple à la surface, il vient l'expression du taux de recombinaison en surface:

$$R_s = \frac{n_s p_s - n_i^2}{\frac{n_s + n_1}{S_{p0}} + \frac{p_s + p_1}{S_{n0}}} \quad 1.14$$

avec n_s et p_s les concentrations d'électrons et de trous à la surface du silicium ainsi que S_{n0} et S_{p0} , leur vitesse de recombinaison respective, par unité de surface, définies à partir d'expressions identiques à celles données en 1.7 qui ne diffèrent que par la valeur de la densité de pièges qui est ici celle en surface N_{Ts} .

$$S_{p0} = \sigma_p v_{th} N_{Ts} \quad S_{n0} = \sigma_n v_{th} N_{Ts} \quad 1.15$$

De la même manière que la durée de vie a été définie en 1.2, la vitesse de recombinaison en surface S ($cm.s^{-1}$) est donnée par :

$$R_s = S \Delta n_s \quad 1.16$$

IV. La passivation de surface

A) Les types de défauts de surface et d'interface

(a) Liaisons pendantes et défauts cristallins

Lors du dépôt d'une couche de passivation, la surface du silicium devient une interface et peut présenter de nouveaux types de défauts. Les principaux défauts de surface du silicium, avec ou sans passivation, sont les liaisons pendantes créées par l'interruption du réseau cristallin. Pour un matériau orienté (111), ce type de défaut (P_b) est principalement attribué à des atomes de silicium trivalents orientés dans la configuration:



Pour un matériau orienté (100), plus usuellement employé dans le domaine photovoltaïque, ces défauts se répartissent plutôt sous deux contributions différentes dénotées P_{b0} et P_{b1} suivant leur configuration, comme illustré sur la Figure 1-6. Alors que les défauts de type P_{b0} peuvent être assimilés dans leur comportement aux P_b du silicium (111), les P_{b1} correspondraient plutôt à des configurations:

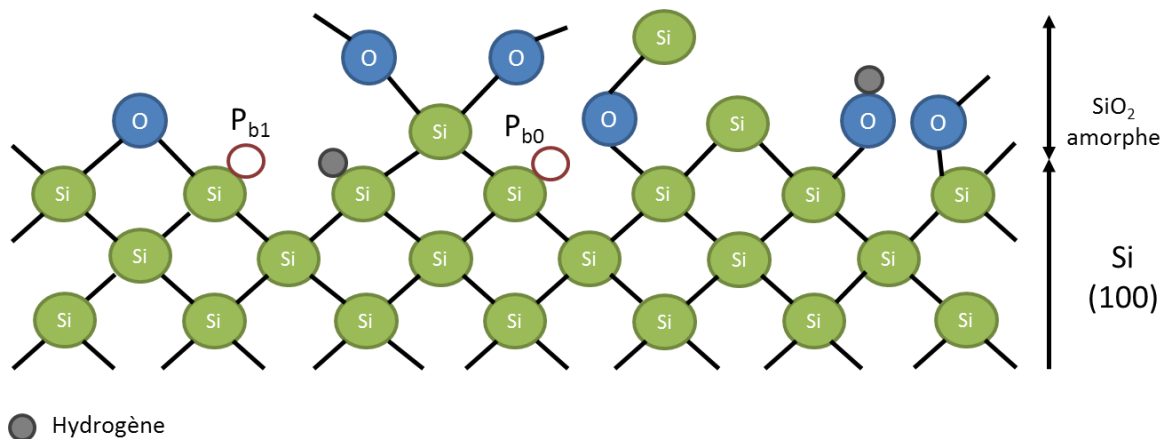


Figure 1-6 : Représentation schématique du silicium (100). Liaisons pendantes et configuration des pièges de type P_{b0} et P_{b1} .

(b) Comportement électrique des défauts

Le défaut de type P_{b0} est électriquement actif et possède deux niveaux d'énergie au sein du gap du silicium. Il se comporte soit comme donneur soit comme accepteur; dans le premier cas le niveau d'énergie se situe à environ 0,25 eV et dans le second cas à 0,85 eV au-dessus de la bande de valence [RaLu00]. Ceux de type donneur sont des pièges positifs qui, une fois remplis par un électron,

deviennent neutres. Ceux de type accepteur sont des pièges neutres qui deviennent négatifs lorsqu'ils sont remplis par un électron. Le terme donneur vient du fait que le piège a donné un électron pour être positif, et le terme accepteur le fait qu'il ait capté un électron pour être négatif. Le remplissage de ces défauts dépend de la courbure de bande en surface et du dopage du silicium, comme illustré sur la Figure 1-7.

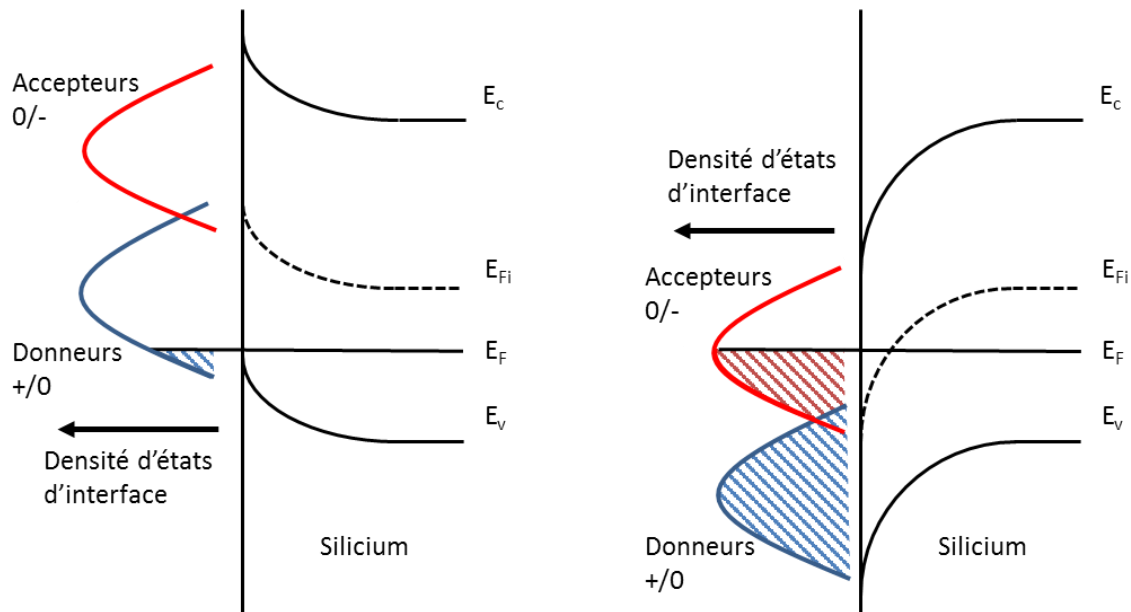


Figure 1-7 : Remplissage des pièges de surface avec la position du niveau de Fermi et la courbure de bande.

Comme le suggère la Figure 1-8, la position et répartition des états de charges de P_{b1} sont sensiblement différentes de celles de P_{b0} . Plusieurs études ont tenté d'identifier l'impact de P_{b1} par rapport à P_{b0} sur la durée de vie des porteurs de charges en surface. Seulement, celui-ci est difficile à quantifier. Une étude [StAf98] explique que puisque P_{b1} n'impacte pas les mesures C-V, celui-ci est électriquement neutre et ne possède pas de nature amphotère. Cependant, une autre étude [CLKK07] montre que P_{b1} se comporte de façon similaire à P_{b0} mais les positions des niveaux donneur et accepteur sont tellement proches qu'il est difficile de deviner sa nature amphotère (Figure 1-8 (b)). De plus, la densité d'états d'interface attribuée à P_{b0} est largement supérieure à celle liée à P_{b1} , ce qui n'aide pas à leur différenciation. En effet, une mesure expérimentale va renvoyer l'effet cumulé des densités d'états d'interface, si $P_{b1} \ll P_{b0}$ alors sa contribution va être noyée dans celle de P_{b0} .

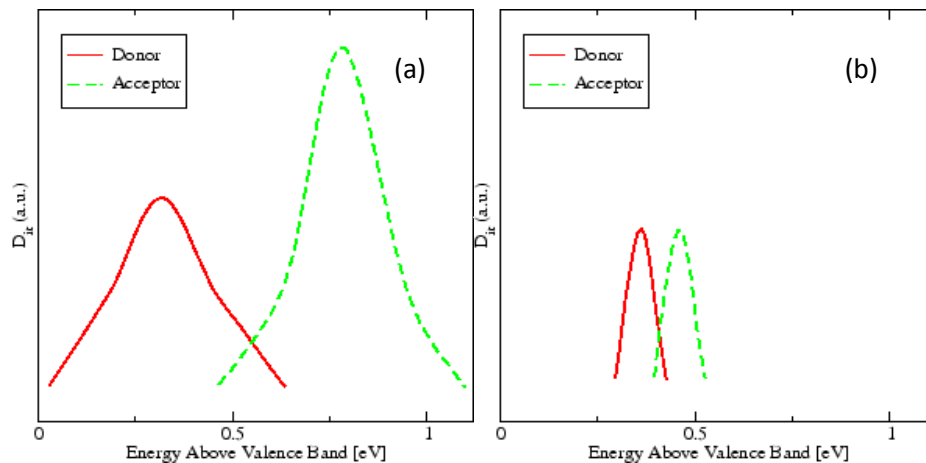


Figure 1-8 : Représentation schématique de la densité de défaut d'interface pour des pièges de type P_{b0} (a) et P_{b1} (b) [CLKK07].

La surface du silicium cristallin représente une forte discontinuité dans le réseau ordonné d'atomes et génère une densité importante de centre de recombinaisons. Ces zones localisées de défauts vont agir comme des siphons pour les porteurs minoritaires de charge. Lorsqu'une zone se retrouve en déplétion de porteurs, celle-ci attire les porteurs situés dans les zones adjacentes ayant des concentrations plus élevées. Le taux de recombinaisons est alors directement relié à la vitesse de recombinaison des porteurs en surface. Le paramètre de vitesse de recombinaisons de surface est alors défini pour illustrer la quantité de défauts de surface et son impact sur les porteurs minoritaires de charge. La passivation de surface permet alors de diminuer la vitesse de recombinaison de surface. Cette passivation peut être séparée en deux grandes catégories : la passivation chimique et la passivation par effet de champ.

B) Passivation chimique

La passivation chimique consiste à venir combler les liaisons pendantes avec un élément extérieur (Cf Figure 1-9). La passivation chimique naturelle du silicium est réalisée par le SiO_2 qui se forme "naturellement" à l'air ambiant mais dont les propriétés peuvent aussi être plus finement contrôlées par un processus d'oxydation dédié. Cependant cette passivation naturelle conserve une très grande densité de défauts d'interface. L'hydrogène peut aussi jouer le rôle d'élément de passivation et s'avère alors beaucoup plus efficace que l'oxygène en venant combler la plupart des liaisons après un recuit.

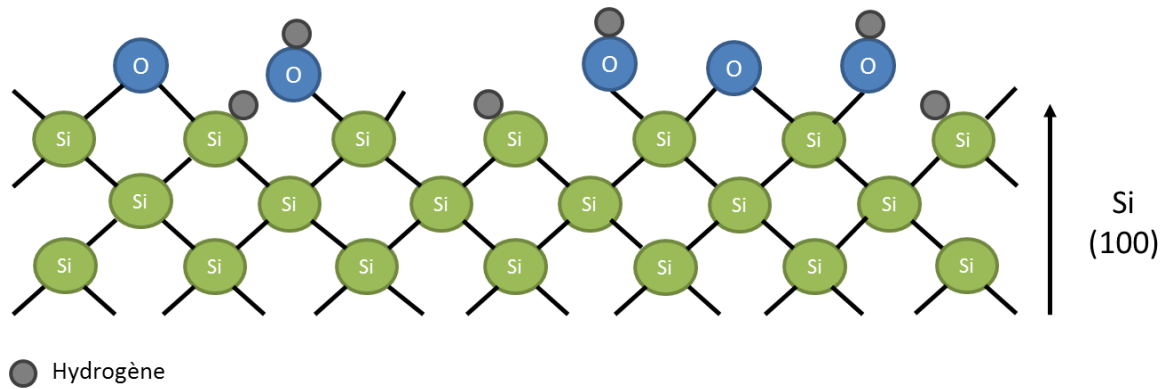


Figure 1-9 : Passivation chimique en comblant les liaisons pendantes avec des éléments extérieurs.

L'impact de la passivation chimique est évalué en regardant l'évolution de la densité de défauts d'interface situés dans le gap (la passivation par hydrogène, en l'occurrence, déplace les niveaux d'énergie des centres P_b hors du gap du silicium). La diminution de la densité de défauts d'interface va réduire la probabilité de recombinaison des porteurs en surface et ainsi leur vitesse de recombinaison. Il en résulte une augmentation de leur durée de vie.

C) Passivation par effet de champ

L'autre type de passivation de surface est la passivation par effet de champ. La présence de charges en surface du silicium va générer un champ électrique qui, s'il est de la bonne polarité, va repousser les porteurs minoritaires de charges de la surface. Ce processus de passivation est complémentaire avec le précédent, pour lequel la probabilité de recombinaison en surface est diminuée, non pas comme dans le cas de la passivation chimique par la diminution de la densité des centres de recombinaison potentiels, mais par la diminution de la densité de porteurs pouvant y avoir accès.

(a) Diagramme de bandes

La théorie des bandes permet d'expliquer le phénomène de passivation par effet de champ [SzNg06]. La Figure 1-10 présente les différentes grandeurs utilisées dans cette thèse ainsi que leurs définitions. Toutes les grandeurs sont définies à partir du niveau de Fermi du silicium [NiBr82]. Par convention, l'axe positif est dirigé vers le bas (vers la bande de valence). Réciproquement, l'axe négatif est dirigé vers le haut (vers la bande de conduction).

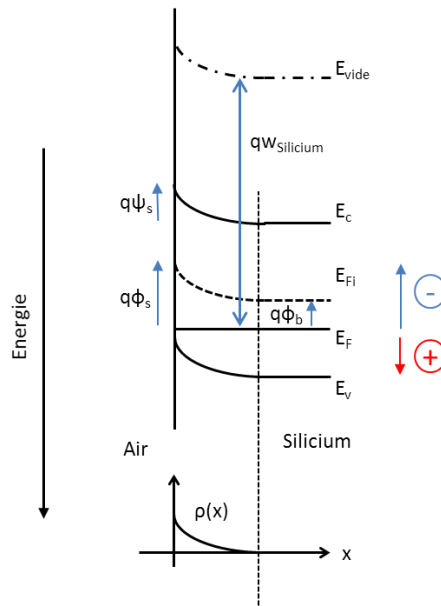


Figure 1-10 : Définition des grandeurs sur le diagramme de bande de silicium type p.

Le potentiel, en fonction de la profondeur dans le silicium, est donné par la relation 1.19. En volume du silicium, lorsque $x \rightarrow \infty$, $\phi(\infty) = \phi_B$ le potentiel en volume (« bulk »).

$$\phi(x) = E_F - E_{Fi}(x) \quad 1.19$$

De même la courbure de bande (relation 1.20) est illustrée sur la Figure 1-10. Les potentiels en surface, lorsque $x=0$, donnent $\phi(0) = \phi_s$ et $\psi(0) = \psi_s$.

$$\psi(x) = \phi(x) - \phi_R \quad 1.20$$

Ces mêmes grandeurs sont utilisées sous leur forme adimensionnée, respectivement la courbure de bande $v(x)$ et le potentiel dans le silicium $u(x)$ soit :

$$v(x) = \frac{q\psi(x)}{k_B T} \quad u(x) = \frac{q\phi(x)}{k_B T} \quad 1.21$$

avec k_B la constante de Boltzman, T la température et q la charge élémentaire.

(b) Densité de charge théorique maximale à la surface du silicium

Lorsqu'une charge est appliquée en surface du silicium, la neutralité est conservée et la charge de surface du silicium est égale et de signe opposé à celle-ci. La courbure de bande induite par l'accumulation des porteurs majoritaires en surface va gérer le champ électrique présent à cette surface et ainsi repousser les électrons des défauts se trouvant en surface.

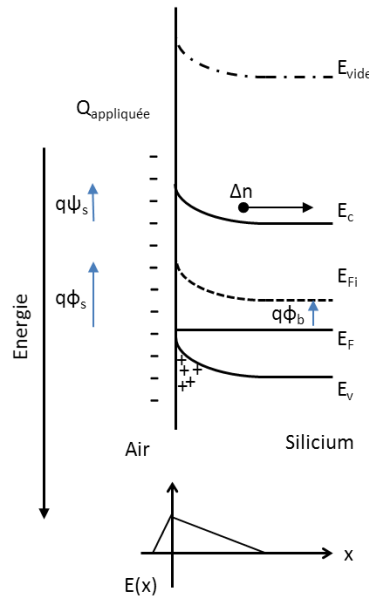


Figure 1-11 : Répulsion des porteurs minoritaires de charge par effet de champ.

La relation entre la distribution des charges et le potentiel selon x au sein du semiconducteur est donnée par l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad 1.22$$

où ρ ($C.cm^{-3}$) est la densité de charges, et ϵ_s ($F.cm^{-3}$), la permittivité diélectrique du silicium. Les conditions aux limites, telles que pour $x = 0, u = u_s$ et pour le volume ($x \rightarrow \infty$), $u = u_B$, permettent d'intégrer la relation 1.22 selon x . Il vient alors l'expression de la densité de charges de surface totale en fonction de la courbure de bande:

$$Q_s = \text{signe}(u_B - u_s) \frac{\varepsilon_s}{\lambda_i} \left(\frac{k_B T}{q} \right) F(u_s, u_B) \quad 1.23$$

avec λ_i la longueur intrinsèque de Debye définie par la relation 1.24, et $F(u_s, u_B)$ le champ électrique normalisé donné par la relation 1.25.

$$\lambda_i = \sqrt{\frac{\varepsilon_s k_B T}{2q^2 n_i}} \quad 1.24$$

$$F(u_s, u_B) = \frac{N_A}{n_i} \sqrt{(u_s - 1) + e^{-u_s} + \left(\frac{n_i}{N_A} \right)^2 e^{u_s}} \quad 1.25$$

Ces relations permettent de déterminer la densité de charges de surface totale en fonction de la courbure de bande, représentée sur la Figure 1-12.

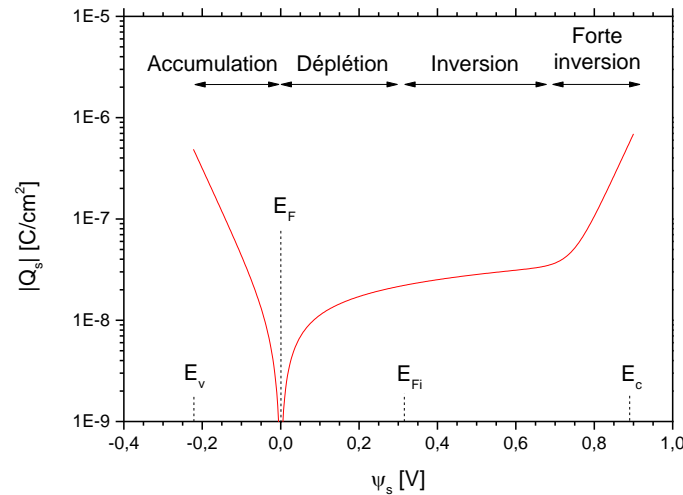


Figure 1-12 : Variation de la densité de charges de surface totale en fonction de la courbure de bande, pour un silicium type p avec un dopage $N_A = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300^\circ\text{K}$.

La densité de charges maximale en surface du silicium est celle obtenue lorsque la courbure de bande atteint le niveau d'énergie de la bande de valence, sa valeur théorique maximale est de l'ordre de $2,88 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Une modélisation sur le logiciel de simulation des cellules solaires PC1D [Pcd12] permet aussi d'observer ce phénomène. L'évolution du potentiel de surface est alors obtenue en faisant varier la charge déposée sur le silicium; celle-ci est comparée à l'évolution théorique sur la zone calculée en régime d'accumulation (Figure 1-13). PC1D donne une charge maximale $2,54 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ lorsque la courbure de bande du niveau de valence atteint le niveau de Fermi. La limitation de la passivation par effet de champ est conditionnée par la capacité du silicium à accumuler des porteurs en surface.

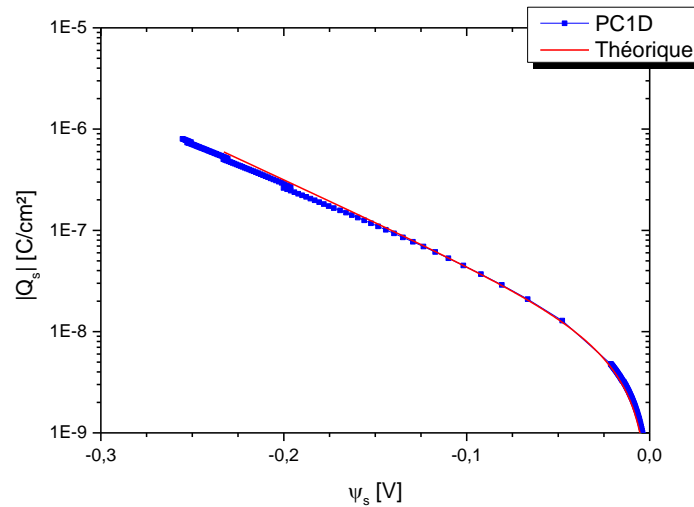


Figure 1-13 : Evolution de la densité de charges surfacique en fonction de la courbure de bande. Comparaison entre les résultats théoriques et ceux obtenus via le logiciel de simulation PC1D

D) Défauts induits: cas de la LID

La stabilité du rendement des cellules solaires est un critère important puisqu'elle conditionne la garantie de fonctionnement apportée par les fabricants (25 voire 30 ans). Diverses sources de dégradation peuvent affecter la stabilité du rendement. Concernant cette étude, une source est particulièrement à prendre en compte: la dégradation sous éclairage de la durée de vie des porteurs au sein du matériau absorbant appelée LID (*Light Induced Degradation*) dont les origines ont été largement étudiées dans la littérature [ScHe02][ScAH97].

Ce phénomène a lieu pour du silicium de type-p dopé au bore avec une croissance Cz, autrement dit un des matériaux les plus utilisés industriellement pour la réalisation de cellules solaires. La particularité de ce matériau est la présence simultanée de bore et d'oxygène due à la croissance Cz. Lorsque le silicium est soumis à un éclairage, l'énergie des photons absorbés permet aux atomes de bore et d'oxygène de former des composés métastables B-O. Une fois créés, ceux-ci génèrent des niveaux d'énergie au milieu du gap du silicium qui constituent autant de centres de recombinaison potentiels des porteurs, ce qui diminue considérablement la durée de vie en volume, τ_{volume} , du matériau. La LID est donc intimement lié au ratio bore/oxygène du silicium comme l'illustre la Figure 1-14 dont le plan est la tendance donnée par les résultats expérimentaux.

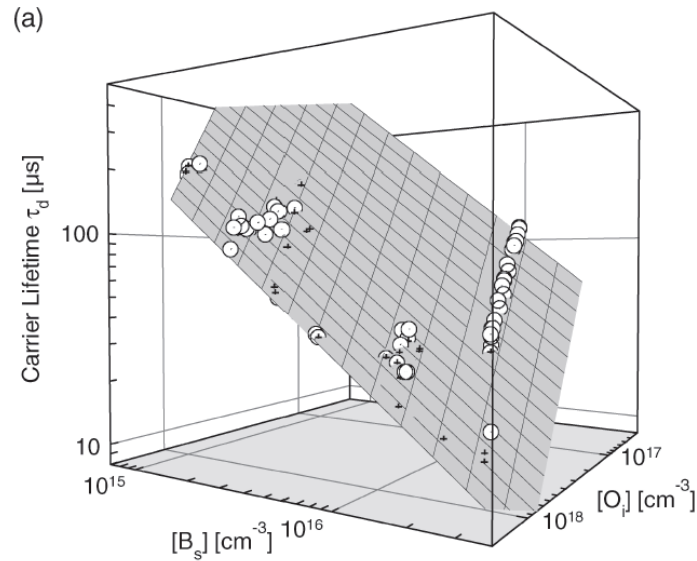


Figure 1-14 : Influence du ratio bore/oxygène sur la durée de vie en volume des porteurs, τ_{bulk} [BoSS05]

Cette liaison est cassée par un simple recuit à 200°C. Il n'est possible d'observer ce phénomène qu'une fois le silicium passivé en surface, afin que la durée de vie effective soit représentative de la durée de vie intrinsèque du silicium. Dans le cas d'une passivation par Al_2O_3 un recuit d'activation est appliqué ce qui casse ces liaisons et affiche une durée de vie très élevée juste après le recuit. La lumière ambiante suffit à faire décroître rapidement la durée de vie mesurée jusqu'à stabilisation de celle-ci. L'impact du recuit et de la lumière est illustré sur la Figure 1-15.

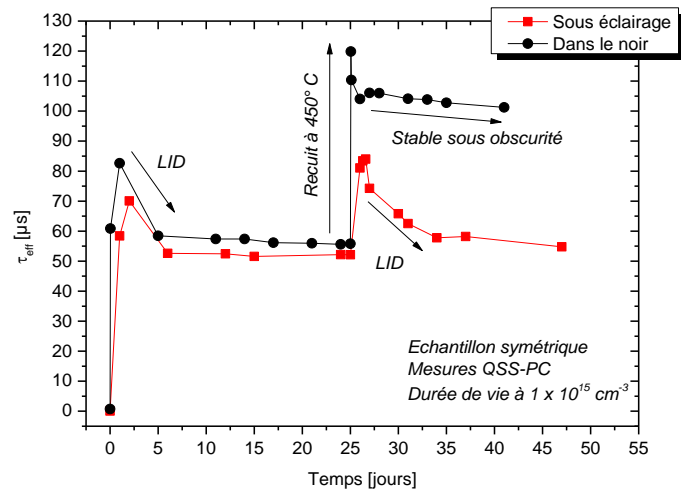


Figure 1-15 : Régénération de la durée de vie avec un recuit à 450°C et comparaison entre un échantillon sous éclairage ambiant et un gardé dans l'obscurité (Si Cz type p, 1-5 $\Omega.cm$).

Suite à cette instabilité de la durée de vie des échantillons Cz de type p dopé au bore pour l'étude de la passivation, il est important de comparer les échantillons dans un état stable. C'est pourquoi dans toute la suite de cette thèse les mesures de durée de vie sont toujours données après une stabilisation de la durée de vie sous simulateur solaire pendant un minimum de 12 h.

E) Les matériaux de passivation

Le choix du matériau réalisant la passivation de surface est conditionné par plusieurs paramètres. Il doit bien évidemment réduire les effets de piégeage des défauts de surface soit en les diminuant, soit conjointement en repoussant efficacement les porteurs de la surface. S'il est déposé sur une surface soumise à éclairage, il doit bien entendu être transparent avec un coefficient d'absorption le plus faible possible. Il doit aussi garder ses propriétés lorsqu'il est soumis aux autres procédés de fabrication de la cellule solaire et notamment accepter des températures allant jusqu'à 850°C utilisées pour l'étape de firing des contacts, le cas échéant. Les matériaux SiO_2 , SiN_x et Al_2O_3 répondent à ces conditions. Toutefois leur domaine d'utilisation diffère.

Remarque : Dans la suite de ce manuscrit, la densité de défauts d'interface (D_{it}) est donnée en $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$, puisque ces défauts sont donnés en fonction de leur position dans le gap du semiconducteur. Les densités de charges, quant à elles, sont exprimées en cm^{-2} .

(a) Passivation SiO_2 et SiN_x

Historiquement, la première couche de passivation étudiée était l'oxydant naturel du silicium, le SiO_2 . Largement étudiée pour la microélectronique, la réduction des défauts de surface du silicium par une croissance thermique de son oxyde est maîtrisée depuis longtemps [EaSw85]. La passivation SiO_2 obtenue par croissance thermique sous H_2O (850-900°C) ou sous O_2 (950-1000°C) [SMHG08] permet d'atteindre des vitesses de recombinaison de surface effectives inférieures à 10 cm/s. Les valeurs de densité de défauts d'interface (D_{it}) au milieu du gap sont de l'ordre de $1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [RePI88]. Les charges fixes positives constatées à l'interface avec le silicium sont de l'ordre de $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ [AbGW93][DSGS67]. Cependant, de telles températures d'oxydation peuvent endommager le silicium et réduire les durées de vie en volume [DiKe12]. De plus, de tels budgets thermiques engendrent des coûts de fabrication élevés. Des techniques basse température de type PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [HJSK09] ou par voie humide [BEMK11][BZSH11][AHRR00] ont alors été étudiées. Toutefois, les interfaces obtenues présentent des propriétés de passivation moindres que celles réalisées par l'oxydation thermique.

Le nitrure de silicium hydrogéné amorphe $\text{a-SiN}_x\text{:H}$, généralement appelé SiN_x , est aujourd'hui une des principales couches de passivation pour le silicium. En effet, celui-ci peut être déposé à basse température par technique PECVD. La variation du taux d'azote et d'hydrogène permet de contrôler efficacement son indice et d'en faire conjointement une couche anti-réfléchissante optimale. De plus son fort taux d'azote lui confère une stabilité chimique et thermique élevée et permet de l'utiliser efficacement en tant que couche de protection. Même si la densité de défauts d'interface avec le silicium est plus élevée que celle obtenue par oxydation thermique, les charges fixes induites sont d'un ordre de grandeur supérieur (10^{12} cm^{-2}), ce qui permet d'obtenir une passivation par effet de champ plus efficace [SMHD04].

Cependant un dépôt de SiO_2 ou de SiN_x fait apparaître des charges positives à l'interface avec le silicium [WMBH11]. Ces charges positives sont à l'origine d'un courant de court-circuit parasite lorsque la passivation est réalisée sur une surface de type p [DMMH02]. En effet, des charges positives sur du silicium type p peuvent induire une couche d'inversion en surface. Il apparaît alors l'effet inverse de la passivation par effet de champ qui au lieu de repousser les porteurs les attire près des centres de

recombinaison. Ce phénomène, illustré sur la Figure 1-16, favorise aussi la recombinaison spontanée des porteurs. Afin de limiter ce phénomène une encapsulation $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$ est couramment utilisée puisque celle-ci présente moins de charges. Cette problématique a alors justifié l'étude d'autres matériaux, tels l' Al_2O_3 , en tant que couche de passivation du silicium type p.

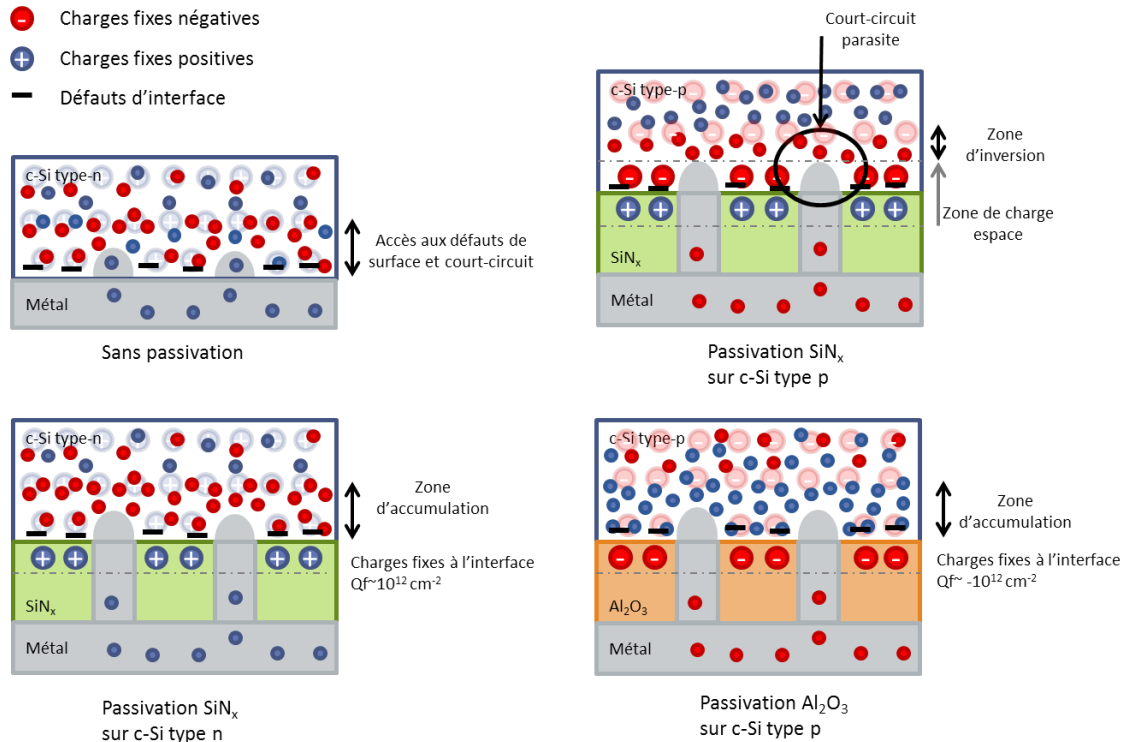


Figure 1-16 : Schéma explicatif de la passivation par effet de champ et du court-circuit parasite

(b) Passivation par Al_2O_3

Cette problématique de la couche d'inversion due aux charges positives a donc orienté la recherche vers un matériau amenant des charges négatives en surface du silicium. L'oxyde d'aluminium, aussi appelé alumine, de formule chimique Al_2O_3 , répond à ce critère. La possibilité d'être déposé à faible température, son indice optique de 1,7 à 633 nm et sa forte densité de charges fixes négatives ont développé son intérêt en tant que couche de passivation pour le silicium cristallin de type p. Un état de l'art détaillé est présenté dans la partie suivante.

(c) Autres types de passivation: a-Si:H,....

Très récemment, le développement des cellules à hétérojonction a permis de gagner plusieurs pourcents dans le rendement de conversion des cellules solaires silicium. Celles-ci bénéficient d'une couche de passivation en silicium amorphe a-Si: H. Ce type de passivation ne fait pas l'objet de cette thèse, des détails sur cette couche peuvent être trouvées dans les références suivantes [GPAT08][BAAB11][SSPB05].

F) Etat de l'art de la passivation par Al₂O₃ sur silicium de type p et p⁺.

La première utilisation de l'Al₂O₃ en tant que couche de passivation a été réalisée par Hezel et Jaeger en 1989 [HeJa89]. Cette étude avait déjà montré la forte densité de charges négatives effectives de l'alumine sur le silicium à $Q_{eff} = -3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Cependant ces travaux sont restés sans suite jusqu'en 2006 avec l'utilisation de l'alumine pour le photovoltaïque par Agostinelli et al. [ADVA06]. A partir de là, différentes techniques de dépôt de l'alumine ont été étudiées ainsi que les encapsulations qui peuvent être faites. Les premiers dépôts concernant l'Al₂O₃ en tant que couche de passivation ont été réalisés avec une technique de dépôt par couche atomique, ALD (*Atomic Layer Déposition*), de type thermique (Th-ALD) avec une oxydation soit par H₂O soit par ozone (O₃), ou de type plasma (PE-ALD) avec un oxydant O₂. La technique ALD, présentée plus en détails dans le chapitre 4, permet un dépôt conforme et uniforme avec un contrôle fin de l'épaisseur du film et ceci à basse température (<300°C). Une passivation par Al₂O₃, encapsulée par du SiN_x, a rapidement présenté d'excellents résultats et a incité au développement d'Al₂O₃ par PECVD où l'ensemble de la structure serait déposé simultanément. Une revue relative à la passivation du silicium par ALD peut être trouvée dans les références [DiKe12][SWVZ00][SMB08]. Les paramètres intéressants pour l'étude sont décrits ci-dessous.

(a) Paramètres de dépôt

L'état de l'art actuel donne les évolutions de la passivation en fonction de plusieurs paramètres. En premier lieu la préparation du substrat avec un simple nettoyage HF semble être la base la plus favorable [BEMK11]. Il a été montré que la technique de dépôt par PE-ALD présente les meilleures qualités de passivation de surface [SuLi13][DSES10]. La température de dépôt idéale est alors de 200°C [DESM10]. L'épaisseur de l'alumine, son encapsulation et les conditions de recuit sont trois paramètres intimement liés. Il ressort qu'un recuit de 15 min à 450°C pour 10 nm d'Al₂O₃ non encapsulé représente le meilleur compromis de recuit [ScVB09][BRLG10]. Dans le cas d'une encapsulation, seuls 2 nm d'Al₂O₃ peuvent suffire avec 80 nm de SiN_x [RBHG11]. Ce type d'encapsulation résiste même aux recuits rapides à haute température (3 s à 830°C) (*firing*). Le temps de recuit à 450°C n'est pas critique puisque 5 min semble suffire à activer la passivation. De plus, lors de la fabrication de la cellule, plusieurs étapes de recuit ont lieu. Notamment la température de dépôt du SiN_x à 400°C pendant un temps d'environ 30 min. Toutes ces études s'accordent à dire que l'efficacité de la passivation de l'Al₂O₃ sur le silicium est due à sa bonne passivation de surface chimique (D_{it} , au milieu du gap, de l'ordre de 8 à $20 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ sur wafer Fz avec polissage mécanique) ainsi que sa forte densité de charges négatives à l'interface (Q_{eff} de l'ordre de -2 à $-12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [KDPT13].

(b) Chimie de l'interface

Les origines de l'efficacité de cette passivation sont encore étudiées et représentent d'ailleurs une partie non négligeable de ce travail de thèse. La passivation chimique est attribuée à la diffusion des atomes d'hydrogène depuis l' Al_2O_3 vers l'interface avec le silicium [KDPT13][Alba14][VEDS10]. Il apparaît que la passivation chimique par Al_2O_3 est sensiblement identique à celle par SiO_2 [SRVP11]. Quant aux charges négatives elles seraient intimement liées à la présence d'un SiO_2 d'interface. Des mesures XPS, FTIR [VEDS10] et des images TEM [WVZK11] montrent la présence de ce SiO_2 quelle que soit la préparation de surface de l'échantillon. Toutes ces études donnent une épaisseur de cet oxyde d'interface comprise entre 0,8 et 1,5 nm. Un recuit d'activation autour de 400°C augmente l'épaisseur de cet oxyde [HHLS06, WVZK11]. Une explication sur la dynamique du recuit est donnée dans l'étude de Nauman et al. [NOWW12] dont l'illustration principale est donnée Figure 1-17.

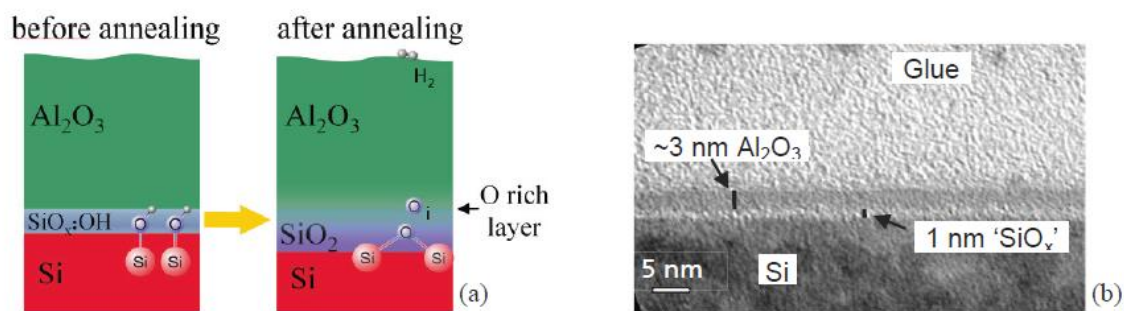


Figure 1-17 : Effet du recuit sur l'organisation de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (a) et mise en évidence du SiO_2 d'interface par image TEM (b) [NOWW12]

La présence de charges négatives est expliquée par plusieurs hypothèses. La réalité est certainement une combinaison de l'ensemble de celles-ci. Tout d'abord, les atomes d'oxygène sous leur forme ionisée O_2^{2-} donne des charges négatives. Une surabondance de ceux-ci à l'interface favorise ces éléments, et augmente la probabilité d'avoir des atomes d'oxygène interstitiels. Ensuite, les mailles cristallines en présence sont de type tétraédrique et octaédrique respectivement de part et d'autre de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Une surabondance de la structure tétraédrique est observée [KMNY03], elle permet de supposer la présence d'anions $\text{AlO}_{4/2}^-$ de forme tétraédrique négatif [Luco00]. Finalement la simple présence d'hydrogènes interstitiels de type H^- donne aussi une raison à la présence de ces charges.

Un recuit organise cette interface et montre alors une variation de la densité de charges effectives mesurée. Cependant, suivant les études, cela peut croître [RZBC11] ou décroître [LZGZ13]. Ces fortes variations sont liées à la difficulté de réaliser la mesure de la densité de charges fixes, puisque la faible épaisseur du SiO_2 permet aux charges de se déplacer par effet tunnel [TDVB14] lors des mesures. Ces variations ont lieu pour les mesures par charge de corona ou par C-V [SuLi13][WJZN09].

(c) Efficacité de la passivation sur type p, p⁺ et n

A cause de la présence de charges fixes négatives, l' Al_2O_3 est essentiellement utilisée sur des surfaces de type p. La caractérisation de la qualité d'une passivation se fait soit par la mesure de la durée de vie effective des porteurs minoritaires de charges qui doit être la plus élevée possible, soit

par la vitesse de recombinaison effective qui doit être la plus faible possible. Comme ces valeurs dépendent du type de substrat, de son dopage et du type de polissage, il est difficile d'effectuer des comparaisons objectives entre les différents résultats reportés dans la littérature. Le Tableau 1-1 donne des valeurs qui correspondent au type de silicium étudié dans cette thèse à savoir un silicium type p de croissance Cz et de résistivité 1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$. La difficulté de réaliser une mesure stable sur ce type de substrat donne lieu à peu de valeurs de référence.

Tableau 1-1 : Etat de l'art des durées de vie stabilisées sur substrat Cz de type p 1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$

ALD	Structure de passivation	τ_{eff} (μs) (@ $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)	S_{eff} (cm/s)	Référence
Thermique	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$	x	75	[VGTL12]
Thermique O_3	Al_2O_3	250	x	[RTLS11]
Plasma	Al_2O_3	150	x	[LiBS11]

L'efficacité de l'alumine a aussi été montrée sur du silicium très dopé (cas typique de l'émetteur des cellules). Les paramètres utilisés sont alors la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} (voir Chapitre 2: II. A) (b) (2)), ainsi que la tension en circuit ouvert V_{oc} . Une bonne passivation se traduit par un J_{0e} le plus faible possible et un V_{oc} le plus élevé possible. Dans le cas de fort dopage, la durée de vie ou la vitesse de recombinaison ne permettent pas d'évaluer efficacement la passivation de surface pour les raisons données dans le Chapitre 2: II. A) (b) (2). De même, les valeurs de la littérature qui correspondent au cadre de cette thèse, sont données dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Etat de l'art de la passivation sur émetteur type p 60 Ω/\square sur Si type Cz

ALD	Structure de passivation	J_{0e} (fA/cm ²)	V_{oc} (mV)	Référence
Plasma	Al_2O_3	22	x	[SuLi13]
Plasma	Al_2O_3	20	670	[HSBA07]

La passivation, aussi bien sur surface dopée ou non dopée, permet une utilisation de l'alumine sur les structures PN ou NP, en face avant ou en face arrière.

G) Contexte de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans la continuité des études sur la passivation de surface du silicium type p et p⁺ par Al₂O₃. Le premier objectif est d'étudier de plus près la passivation mais sur des substrats identiques à ceux utilisés dans l'industrie, qui sont généralement radicalement différents des substrats ayant permis d'afficher des résultats à l'état de l'art pour ce type de passivation. Cette étude permettra de fournir à la fois les paramètres importants pour le dépôt, de valider l'intégration de cette passivation dans un procédé de fabrication complet de cellule mais aussi de fournir plus de données sur les propriétés attendues sur ces types de substrat.

A ce jour les études sur le fonctionnement de la passivation sont généralement séparées avec, d'un côté, les mesures de durée de vie et des paramètres électriques d'interface, et de l'autre, le comportement chimique de l'interface. Cette séparation instaure un flou quant au comportement réel de l'interface lors du recuit. Le deuxième objectif de cette thèse est alors d'établir la dynamique de la passivation de surface en regardant tous les paramètres en même temps. La compréhension de cette dynamique et des raisons de l'efficacité de l'Al₂O₃ déposé par PE-ALD permettra de s'interroger sur des améliorations possibles, soit lors du processus de dépôt, soit en étudiant d'autres matériaux.

Par ailleurs, hormis les différentes études menées sur le paramétrage et la compréhension du phénomène de passivation par Al₂O₃, des lots comportant cette passivation ont été fournis aux différents partenaires des projets PROTERRA et BIFASOL. Ces lots ont permis, soit de développer d'autres briques de base technologiques (ablation laser, dépôt (électro)-chimique des électrodes,...), soit de réaliser des démonstrateurs de cellules incorporant les différentes briques technologiques innovantes étudiées dans ces projets.

V. Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a été l'occasion de présenter de manière très générale le fonctionnement d'une cellule solaire, et notamment l'importance de la qualité du semiconducteur qui la compose. L'architecture d'une cellule solaire peut varier, et il a été présenté ici les architectures PERC et bifaciale qui encadrent le contexte de cette thèse réalisée autour de deux projets ANR, PROTERRA et BIFASOL.

Etant dans un contexte industriel (PROTERRA) ou pré-industriel (BIFASOL), les études ont exclusivement porté sur un silicium de type Cz. Comme il a été vu, ce matériau comporte une densité de centres de recombinaison dans le volume plus importante que le matériau Fz, généralement utilisé pour l'étude de la passivation dans la littérature.

Après avoir passé en revue les différents types de recombinaison pouvant intervenir, la durée de vie en volume ("bulk") des porteurs a été explicitée, avant de s'attacher plus particulièrement à celle en surface, sujet de cette thèse.

Afin de minimiser la recombinaison des porteurs en surface, une stratégie de passivation des défauts est utilisée reposant principalement sur deux approches: une passivation chimique et une par effet champ. La passivation chimique consiste simplement à combler les liaisons pendantes, quant à la passivation par effet de champ, son rôle est de repousser les porteurs de la surface.

Plusieurs candidats et techniques de dépôt existent aujourd'hui. Le SiO_2 , SiN_x et a-Si:H représentent les trois couches de passivation les plus utilisées. Depuis quelques années, l' Al_2O_3 a prouvé son efficacité à passiver la surface du silicium de type p grâce à son excellente passivation chimique en plus de fortes charges négatives qu'il génère en surface du silicium.

Les conditions de dépôt de l' Al_2O_3 sur le silicium ont été largement étudiées avec les principaux facteurs de mérite, la durée de vie des porteurs de charges, la densité de défauts d'interfaces ainsi que la densité de charges fixes. Cependant la plupart de ces études a été réalisé sur du silicium très pur de type Fz avec une rugosité de surface très faible suite à un polissage mécanique.

Afin de se rapprocher au plus près des conditions de fabrication des cellules dans un contexte (pré-)industriel, il est important de mener ces études sur des wafers de type Cz avec un polissage chimique. Ce type de polissage génère des rugosités plus importantes et donc plus de défauts de surface. De plus l'amélioration de la passivation par Al_2O_3 requiert une bonne compréhension de la dynamique de son interface avec le silicium lors du processus d'élaboration de celui-ci.

Par ailleurs, l'affichage des résultats de passivation nécessite de prendre certaines précautions, le matériau de type p nécessitant une période de stabilisation liée à la dégradation des performances induite sous éclairage.

VI. Bibliographie chapitre 1

- [AbGW93] A. G. Aberle, S. Glunz, and W. Warta, "Field effect passivation of high efficiency silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 29, no. 2, pp. 175–182, Mar. 1993.
- [ADVA06] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne, "Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3438–3443, Nov. 2006.
- [AHRR00] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien, "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 73, no. 1–3, pp. 178–183, avril 2000.
- [Alba14] A. M. Albadri, "Characterization of Al₂O₃ surface passivation of silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 451–455, juillet 2014.
- [ASHA97] P. P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser, and A. G. Aberle, "Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 10, pp. 4938–4944, Nov. 1997.
- [BAAB11] D. L. Bätzner, Y. Andraut, L. Andreetta, A. Büchel, W. Frammelsberger, C. Guerin, N. Holm, D. Lachenal, J. Meixenberger, P. Papet, B. Rau, B. Strahm, G. Wahli, and F. Wünsch, "Properties of high efficiency silicon heterojunction cells," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 153–159, 2011.
- [BEMK11] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Köhn, G. Dingemans, M. M. Mandoc, J. W. Müller, and W. M. M. Kessels, "High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al₂O₃ on wet chemical grown ultra-thin SiO₂ on silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 654–659, 2011.
- [BoSS05] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt, "Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 4, pp. 287–296, Jun. 2005.
- [BRLG10] J. Benick, A. Richter, T.-T. A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Effect of a post-deposition anneal on Al₂O₃/Si interface properties," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2010, pp. 000891–000896.
- [BZSH11] J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Rear side passivation of PERC-type solar cells by wet oxides grown from purified steam," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 3, pp. 361–365, 2011.
- [CLKK07] J. P. Campbell, P. M. Lenahan, A. T. Krishnan, and S. Krishnan, "Location, Structure, and Density of States of NBTI-Induced Defects in Plasma Nitrided pMOSFETs," in *Reliability physics symposium, 2007. proceedings. 45th annual. ieee international*, 2007, pp. 503–510.
- [DESM10] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, M. M. Mandoc, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Comparison between aluminum oxide surface passivation films deposited with thermal ALD, plasma ALD and PECVD," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 003118–003121.

- [DiKe12] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, "Status and prospects of Al_2O_3 -based surface passivation schemes for silicon solar cells," 2012. http://www.tue.nl/fileadmin/content/faculteiten/tn/PMP/SolarLab_documents/Dingemans_JVSTA.pdf.
- [DJYW11] D. Ding, S. R. Johnson, S.-Q. Yu, S.-N. Wu, and Y.-H. Zhang, "A semi-analytical model for semiconductor solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, pp. 123104–123104–17, Dec. 2011.
- [DMMH02] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, "Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 271–278, 2002.
- [DSES10] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by ultrathin Al_2O_3 films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 10–12, Feb. 2010.
- [DSGS67] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow, "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 3, pp. 266–274, Mar. 1967.
- [EaSw85] W. D. Eades and R. M. Swanson, "Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si- SiO_2 interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 11, pp. 4267–4276, Dec. 1985.
- [Fran10] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [GIPB12] S. W. Glunz ; R. Preu, D. Biro, "1.16-Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments," in *Comprehensive Renewable Energy*, A. Sayigh, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 353-387.
- [GPAT08] S. Gatz, H. Plagwitz, P. P. Altermatt, B. Terheiden, and R. Brendel, "Thermal stability of amorphous silicon/silicon nitride stacks for passivating crystalline silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 173502, Oct. 2008.
- [Hall52] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, juillet 1952.
- [HeJa89] R. Hezel and K. Jaeger, "Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 518–523, Feb. 1989.
- [HHLS06] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, p. 042112, Jul. 2006.
- [HJSK09] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, "Recent developments in rear-surface passivation at Fraunhofer ISE," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1074–1078, juin 2009.
- [HSBA07] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, pp. 112107–112107–3, Sep. 2007.

- [KDPT13] R. Kotipalli, R. Delamare, O. Poncelet, X. Tang, L. A. Francis, and D. Flandre, "Passivation effects of atomic-layer-deposited aluminum oxide," *EPJ Photovolt.*, vol. 4, p. 45107, Sep. 2013.
- [KeCu02] M. J. Kerr, A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 4, pp. 2473-2480, Feb. 2002.
- [KeOt02] M. J. Kerr and others, "Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells," Australian national university, 2002.
- [KMNY03] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda, T. Mizoguchi, I. Tanaka, and A. Toriumi, "Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition Al_2O_3 on Si(001) using energy-loss near-edge structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 21, pp. 4306-4308, Nov. 2003.
- [LiBS11] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt, "Accelerated deactivation of the boron-oxygen-related recombination centre in crystalline silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 9, p. 095009, 2011.
- [Luco00] G. Lucovsky, "A chemical bonding model for the native oxides of the III-V compound semiconductors," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 456-462.
- [LZGZ13] Y. Liu, L. Zhu, L. Guo, H. Zhang, and H. Xiao, "Surface Passivation Performance of Atomic-Layer-Deposited Al_2O_3 on p-type Silicon Substrates," *J. Mater. Sci. Technol.*, Aug. 2013.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [NOWW12] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, M. Werner, and C. Hagendorf, "Interface and Material Characterization of Thin ALD- Al_2O_3 Layers on Crystalline Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 312-318, 2012.
- [Pcd12] PC1D, "PC1D-Software for modelling a solar cell," 2012.
<http://www.engineering.unsw.edu.au/energy-engineering/pc1d-software-for-modelling-a-solar-cell>.
- [RaLu00] L.-Å. Ragnarsson and P. Lundgren, "Electrical characterization of Pb centers in (100)Si- SiO_2 structures: The influence of surface potential on passivation during post metallization anneal," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 938-942, Jul. 2000.
- [RBHG11] A. Richter, J. Benick, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al_2O_3 layers: Influence of different thermal post-deposition treatments," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 5-6, pp. 202-204, 2011.
- [RePl88] M. L. Reed and J. D. Plummer, "Chemistry of Si- SiO_2 interface trap annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 5776-5793, Jun. 1988.
- [RWCS12] A. Richter, F. Werner, A. Cuevas, J. Schmidt, S. W. Glunz, "Improved Parameterization of Auger Recombination in Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 88-94, 2012.
- [RTLS11] P. Repo, H. Talvitie, S. Li, J. Sarp, and H. Savin, "Silicon Surface Passivation by Al_2O_3 : Effect of ALD Reactants," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 681-687, 2011.

- [RZBC11] J. M. Rafí, M. Zabala, O. Beldarrain, and F. Campabadal, "Deposition Temperature and Thermal Annealing Effects on the Electrical Characteristics of Atomic Layer Deposited Al_2O_3 Films on Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, pp. G108–G114, May 2011.
- [ScAH97] J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, "Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon," in *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997*, 1997, pp. 13–18.
- [ScHe02] J. Schmidt and R. Hezel, "Light-induced degradation in Cz Silicon solar cells: fundamental understanding and strategies for its avoidance," in *Extended Abstracts of the 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 2002, p. 64.
- [ScVB09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, "Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al_2O_3 films and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ stacks," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, pp. 287–289, Sep. 2009.
- [ShRe52] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952.
- [SMBA08] J. Schmidt, A. Merkle, R. Bock, P. P. Altermatt, A. Cuevas, N.-P. Harder, B. Hoex, R. van de Sanden, E. Kessels, and R. Brendel, "Progress in the surface passivation of silicon solar cells," *23th EU-PVSEC Valencia Spain*, 2008.
- [SMHD04] J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe, and R. Hezel, "Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride," *19th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Paris Fr.*, Jun. 2004.
- [SMHG08] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, no. 4, pp. 317–324, 2008.
- [Sola14] Solarbuzz, "Multicrystalline Silicon Modules to Dominate Solar PV Industry in 2014, According to NPD Solarbuzz | Solarbuzz," 2014. <http://www.solarbuzz.com/news/recent-findings/multicrystalline-silicon-modules-dominate-solar-pv-industry-2014>.
- [SRVP11] E. Simoen, A. Rothschild, B. Vermang, J. Poortmans, and R. Mertens, "A Deep-Level Transient Spectroscopy Comparison of the SiO_2/Si and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ Interface States," *ECS Trans.*, vol. 41, no. 4, pp. 37–44, Oct. 2011.
- [SSPB05] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, and R. Brendel, "20.1%-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 5, pp. 381–386, 2005.
- [StAf98] A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, "Electrical activity of interfacial paramagnetic defects in thermal (100) Si/SiO_2 ," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 16, pp. 10030–10034, avril 1998.
- [StWo74] F. Stern and J. M. Woodall, "Photon recycling in semiconductor lasers," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3904–3906, Sep. 1974.
- [SuLi13] D. Suh and W. S. Liang, "Electrical properties of atomic layer deposited Al_2O_3 with anneal temperature for surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 309–316, Jul. 2013.

- [SWVZ00] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber, and R. Brendel, "Advances in the Surface Passivation of Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 30–39.
- [SzNg06] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [TDVB14] N. M. Terlinden, G. Dingemans, V. Vandalon, R. H. E. C. Bosch, and W. M. M. Kessels, "Influence of the SiO₂ interlayer thickness on the density and polarity of charges in Si/SiO₂/Al₂O₃ stacks as studied by optical second-harmonic generation," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 3, p. 033708, Jan. 2014.
- [TGWA03] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 4930–4937, Oct. 2003.
- [VEDS10] V. Verlaan, L. R. J. G. van den Elzen, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Composition and bonding structure of plasma-assisted ALD Al₂O₃ films," *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 3–4, pp. 976–979, 2010.
- [VGTL12] B. Vermang, H. Goverde, L. Tous, A. Lorenz, P. Choulat, J. Horzel, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Approach for Al₂O₃ rear surface passivation of industrial p-type Si PERC above 19%," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 3, pp. 269–273, 2012.
- [WJZN09] K. J. Weber, H. Jin, C. Zhang, N. Nursam, W. E. Jellett, and K. R. McIntosh, "Surface passivation using dielectric films: How much charge is enough?," in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, pp. 21–25.
- [WMBH11] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, "Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 003568–003572.
- [WVZK11] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, and J. Schmidt, "Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al₂O₃ interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113701, 2011.

Chapitre 2: Techniques de caractérisation de la passivation de surface

I. Introduction du chapitre 2

Les études sur la passivation de surface du silicium pour les applications solaires ont fortement été influencées par le développement des techniques de caractérisation de celle-ci. La mesure sans contact de la durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires permet de suivre l'état de la passivation tout au long du processus de fabrication. Elle est basée sur le principe de l'analyse de la décroissance de la photoconductance (*PCD : PhotoConductance Decay*). Le type d'excitation lumineuse ainsi que l'exploitation des résultats peuvent être effectués de différentes manières. Les techniques présentées dans cette thèse sont la QSSPC (*Quasi-Steady-State PhotoConductance*) réalisée avec l'équipement WCT120 de Sinton Instruments et la technique QSS- μ PCD (*Quasi-Steady-State microwave-induced PhotoConductive Decay*) utilisée sur l'équipement WT2000VPN de Semilab; ces deux équipements étant disponibles au laboratoire. La mesure PCD donne une valeur de durée de vie effective, ce qui signifie qu'elle prend en compte l'ensemble des phénomènes de recombinaisons au sein du matériau. Afin de préciser la contribution respective de chacun d'entre eux, il est nécessaire de coupler la mesure de durée de vie à d'autres caractérisations.

Le phénomène de passivation de surface étant lié à la fois à la passivation par effet de champ et à la passivation chimique, une première série de caractérisations électriques permet de quantifier les charges présentes, ainsi que leur polarisation, leur répartition et leur comportement aux interfaces des différentes couches. Les caractéristiques électriques des couches d'oxyde et des interfaces sont obtenues grâce à l'exploitation conjointe des mesures C-V (*Capacitance-Voltage*) et par sonde de Kelvin (Kelvin Probe); ces dernières permettant d'obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution des charges en surface. A cela s'ajoute une caractérisation des éléments chimiques, réalisée grâce à des analyses de surface adaptées à des couches de quelques nanomètres. Typiquement les analyses par spectrométrie photoélectronique X (*XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ou par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (*SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry*).

Il est alors possible de relier les résultats électriques obtenus à l'échelle macroscopique au comportement des éléments chimiques à l'échelle microscopique, ceci afin de permettre une meilleure compréhension du processus de passivation de surface.

II. Caractérisation électrique

A) Mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires

La mesure de la qualité d'une passivation est obtenue par l'étude de l'évolution de la photoconductivité de l'échantillon en fonction du temps, $\sigma(t)$. La technique de mesure de la décroissance de la photoconductance (PCD) permet alors d'analyser la manière dont cette conductivité retourne à l'équilibre, une fois l'excitation lumineuse arrêtée. La durée de vie effective des porteurs de charge minoritaires, τ_{eff} , reflète alors la qualité de la passivation¹. Cette durée de vie est obtenue par différentes méthodes, présentées ci-dessous, qui dépendent des valeurs respectives du taux de génération de porteurs, $G(t)$ (qui dépend notamment du type d'illumination) et de leur taux de recombinaison, $R(t)$ dans le cas d'une répartition uniforme des charges dans l'épaisseur (2.1). La résultante du taux de génération des porteurs et de leur taux de recombinaison induit la variation dans le temps de la densité de porteurs de charge en excès, $d\Delta n/dt$,

$$G - R = \frac{\Delta n}{dt} \quad 2.1$$

(a) Méthodes basées sur la photoconductance

(1) Quasi-statique

Le régime quasi-statique est atteint lorsque le taux de photogénération des porteurs et le taux de recombinaison sont à l'équilibre au sein du semiconducteur, soit $G = R$. D'après la relation 1.2 la durée de vie effective des porteurs de charge est donnée par:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G} \quad 2.2$$

(2) Transitoire

Le régime transitoire est obtenu suite à une illumination très courte, respectant la condition $G(t) \ll \frac{d\Delta n}{dt}$. La vitesse de retour à l'équilibre permet alors de déterminer la durée de vie effective qui est donnée par la relation :

$$\tau_{eff} = \frac{-\Delta n}{d\Delta n/dt} \quad 2.3$$

¹ Elle reflète la qualité de passivation car la mesure inclut la contribution de la durée de vie des porteurs dans le matériau massif.

(3) Générale

Enfin, le cas général qui est en fait la configuration intermédiaire entre les deux cas précédents. La durée de vie des porteurs est alors donnée par la relation 2.4. Le cas transitoire est retrouvé lorsque la génération de porteurs est annulée. De même, lorsque la densité de porteurs ne varie plus, le cas quasi-statique est obtenu:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta n}{G - d\Delta n/dt} \quad 2.4$$

(b) Paramètres caractéristiques de la passivation suivant le type d'échantillon

L'interprétation de la courbe de durée de vie effective en fonction du taux d'injection dépend fortement du type de substrat étudié. Dans le cadre de ces travaux, deux types d'échantillons ont été particulièrement étudiés: d'abord un substrat de type p faiblement dopé ($2-5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et ensuite un échantillon texturé de type n avec un émetteur bore à $60 \text{ } \Omega/\square$ (sur chaque face pour les besoins de la caractérisation). Ces deux types d'échantillons représentent les situations de passivation rencontrées, d'une part, dans le projet PROTERRA en ce qui concerne le substrat de type p (passivation face AR) et, d'autre part, dans le projet BIFASOL en ce qui concerne le substrat n avec émetteur (passivation face AV).

(1) Echantillons sans émetteur (substrats de type p)

Sur ce type d'échantillon, la mesure de la durée de vie est directe. En effet, puisqu'il s'agit d'un échantillon faiblement dopé, les recombinaisons de type Auger n'interviennent qu'à partir d'un taux d'injection supérieur à 10^{16} cm^{-3} . De plus, le silicium étant un semi-conducteur à gap indirect, l'impact des recombinaisons radiatives est négligeable. D'après l'équation vu en chapitre 1, la détermination de la durée de vie n'est affectée que par les recombinaisons de type SRH, à savoir les défauts présentant des niveaux d'énergie dans le gap du silicium. En décomposant le taux de recombinaison effectif, et en supposant les deux surfaces identiques, il vient:

$$R_{effectif} = R_{volume} + 2R_{surface} \quad 2.5$$

qui, en termes de durée de vie donne :

$$\frac{\Delta n}{\tau_{eff}} = \frac{\Delta n}{\tau_{volume}} + \frac{2S\Delta n_s}{W} \quad 2.6$$

avec S , la vitesse de recombinaison de surface et W l'épaisseur de l'échantillon. Cette équation 2.6 peut être simplifiée en supposant un taux d'injection uniforme en volume de l'échantillon, ce qui donne $\Delta n = \Delta n_s$. Comme τ_{volume} est très grand et supposé constant puisqu'il dépend de la qualité du silicium, toute variation dans la valeur de τ_{eff} correspond à une variation de la durée de vie des

porteurs minoritaires de charge en surface de l'échantillon, elle-même liée presque exclusivement à la quantité de défauts en surface du silicium.

(2) Echantillons avec émetteur

Le deuxième type d'échantillon contient un émetteur dopé au bore sur chacune de ses faces. Les surfaces sont donc très dopées. Au Chapitre 1, il a été vu que l'influence des recombinaisons de type Auger ne sont plus négligeables lors de fortes concentrations de dopant ou de porteurs libres. Dans ce cas, la simple mesure de τ_{eff} est dominée par les recombinaisons de type Auger quel que soit le taux d'injection, et ne rendent donc plus compte de l'impact des défauts de surface. Il faut donc étudier de nouveaux paramètres pour la caractérisation de la passivation de surface. En 2.7, la densité de courant de recombinaison dans l'émetteur est définie telle que :

$$J_{rec} = J_{0e} \frac{np}{n_i^2} \quad 2.7$$

avec J_{0e} la densité de courant de saturation dans l'émetteur. Ramenée au taux de recombinaison dans l'émetteur, la relation 2.8 donne pour un dopage type p :

$$R_{émetteur} = J_{0e} \frac{N_A + \Delta n}{qWn_i^2} \quad 2.8$$

Le taux de recombinaison effectif est défini par :

$$R_{effectif} = R_{volume} + 2R_{émetteur} \quad 2.9$$

Par analogie, avec le taux de recombinaison effectif d'un échantillon sans émetteur, il est possible de définir une vitesse de recombinaison « virtuelle » telle que :

$$S_{émetteur} = J_{0e} \frac{N_A + \Delta n}{qn_i^2} \quad 2.10$$

La densité de courant de saturation apparaît alors comme un paramètre clef pour la mesure de la qualité de la passivation dans le cas de surfaces dotées d'émetteur. Puisqu'une bonne passivation, correspond à une vitesse de recombinaison très faible, il faut alors obtenir le J_{0e} le plus faible possible.

D'après la relation 2.10, la mesure de la vitesse de recombinaison dépend du taux d'injection et du dopage. Afin d'extraire le J_{0e} , la méthode de Kane and Swanson [KaSw85] est utilisée et consiste à exploiter la relation 2.10. En effet, dans celle-ci l'équation est linéaire. En évaluant $S_{émetteur} = f(\Delta n)$, en régime de forte injection avec $\Delta n \gg N_A$, la courbe est proche d'une droite dont la pente est la densité de courant de saturation de l'émetteur.

En pratique, pour les échantillons avec émetteur, la passivation est qualifiée grâce à deux paramètres. Premièrement, le V_{oc} implicite dont la valeur varie en fonction de la qualité du matériau et de sa passivation de surface. Implicite car ce V_{oc} est mesuré sans les contacts de la cellule [BHSK08]. Dans le cas d'échantillons avec une structure symétrique le V_{oc} implicite est différent de celui d'un précurseur de cellule ne comportant qu'un émetteur. Le deuxième émetteur tend à contrebalancer le champ électrique à travers le silicium à l'origine de l'effet photovoltaïque. Par conséquent, le V_{oc} implicite déterminé sous-évalue le réel. Cependant, leurs évolutions sont similaires. Le deuxième paramètre important est la densité de courant de saturation J_{0e} vue dans le paragraphe précédent. Ce paramètre est relié au niveau de dopage de l'émetteur [RiBH13]. Néanmoins, une forte densité de défauts d'interface accroît la valeur de ce paramètre. De même la symétrie de l'échantillon génère un J_{0e} pour chaque face. Puisque les deux émetteurs sont identiques, il suffit de diviser par deux le J_{0e} mesuré pour obtenir celui d'un seul émetteur.

(c) Equipements

Deux équipements ont été utilisés pour les mesures de passivation de surface. Le WCT 120 de Sinton Instruments, et le WT2000VPN de Semilab.

(1) Sinton

(i) Principe de fonctionnement

Le WCT 120 de Sinton Instruments permet d'obtenir une mesure de passivation globale de l'échantillon en fonction du taux d'injection. Il utilise les méthodes de la photoconductivité quasi-statique (QSSPC: *Quasi-Steady-State PhotoConductance*) et photoconductivité transitoire (*Transient Photoconductance*) décrites dans le Chapitre 2: II. A) (a). Un schéma de principe (Figure 2-1) illustre le fonctionnement de l'équipement.

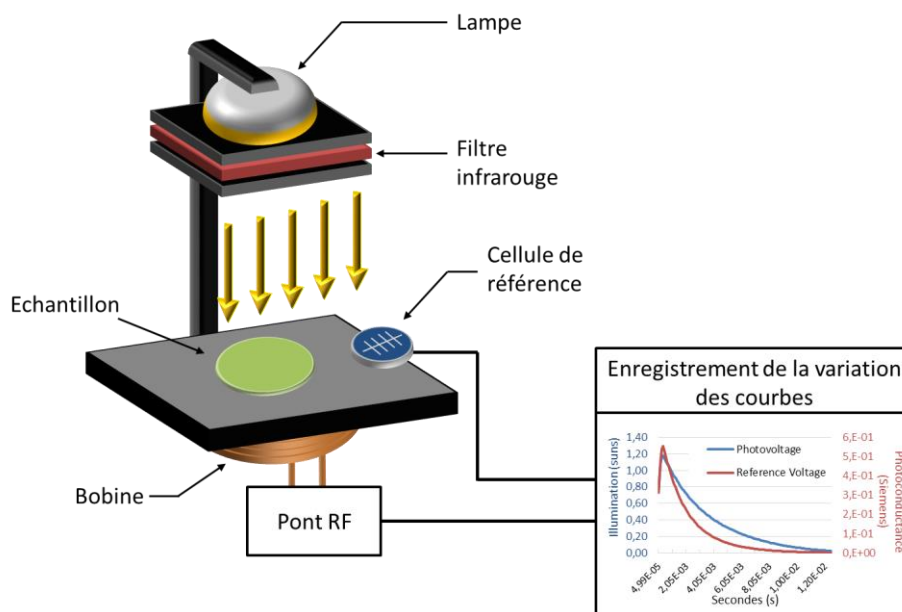


Figure 2-1 : Principe de mesure de la durée de vie effective des porteurs (Sinton WCT 120)

Dans le cas du WCT120, les mesures de la variation de l'intensité lumineuse, $I(t)$, (à travers un filtre IR passe haut) obtenue via une cellule référence et la conductivité de l'échantillon $\sigma(t)$, obtenue par traitement des résultats de mesure du pont radiofréquence, permettent de déterminer les valeurs de la densité de porteurs en excès et du taux de génération, nécessaires au calcul en mode QSS, grâce aux relations 2.11 et 2.12.

$$\Delta n(t) = \frac{\Delta \sigma(t)}{q(\mu_n + \mu_p)W} \quad 2.11$$

avec μ_n et μ_p , la mobilité des électrons et des trous qui sont dépendants du niveau de dopage et du taux d'injection. W est l'épaisseur de l'échantillon.

$$G(t) = \frac{I(t)f_{opt}}{W} \quad 2.12$$

f_{opt} , appelée constante optique, est un coefficient de correction par rapport à une densité courant photo généré pris arbitrairement égale à 38 mA/cm² à 1 sun (1000 W/m²). La mesure repose sur le fait que la cellule mesurée va générer la même densité de courant. Seulement en réalité le photocourant dépend de l'absorption de la cellule mesurée. C'est pourquoi une cellule sans texturisation ou sans couche anti réfléchissante va générer moins de courant. De plus cette génération va aussi dépendre de la qualité du matériau et de son épaisseur. La multiplication par f_{opt} permet de corriger cet écart en prenant en compte tous ces paramètres. L'impact de l'erreur sur ce coefficient modifie directement la valeur de la mesure de durée de vie. Une erreur de 5% sur f_{opt} donne une erreur de 5% sur τ_{eff} .

(ii) Détermination de la constante optique

En pratique ce coefficient peut être déterminé en utilisant la coïncidence des deux modes de mesure de la photoconductance, quasi-statique (QSS) et transitoire (Figure 2-2).

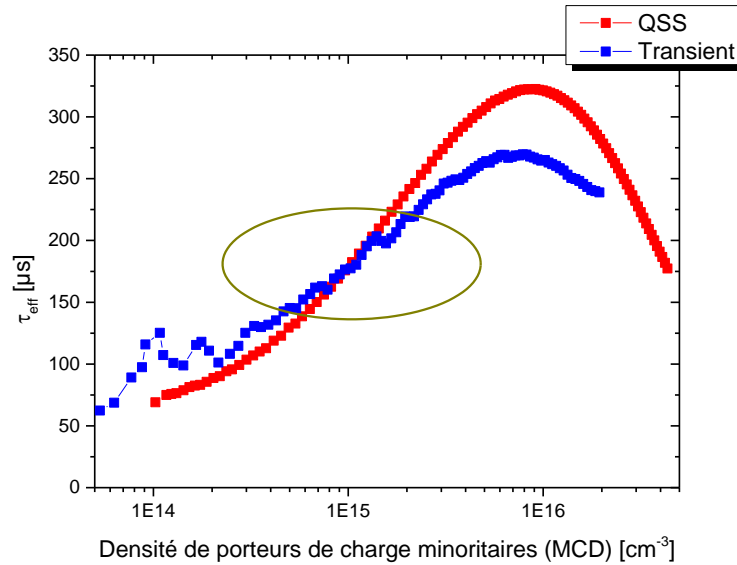


Figure 2-2 : Détermination de la constante optique, f_{opt} , en comparant les courbes obtenues en mode quasi-statique (QSS) et transitoire (Transient)

En effet, pour des durées de vie comprises entre 150 μ s et 200 μ s, les méthodes de calcul en modes QSS et transitoire doivent donner les mêmes résultats (obtenus avec le mode généralisé). Or, en mode transitoire, la valeur de la durée de vie des porteurs de charge est indépendante de la constante optique. La mesure en mode transitoire est utilisée pour ajuster la constante optique du mode QSS en se plaçant à un taux d'injection permettant d'obtenir une valeur de durée de vie située dans la plage 150-200 μ s. Pour des échantillons avec une texturisation, l'absorption est quasi complète: $f_{opt} = 1$. Dans le cas d'échantillons avec un polissage chimique et une couche d' Al_2O_3 $f_{opt} = 0,8$. Enfin avec une encapsulation de type antireflet $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$: $f_{opt} = 1$.

(2) Semilab

Le WT 2000 VPN de Semilab doté de l'option WT-130, permet de faire une cartographie de la passivation mesurée à une longueur d'onde de 905 nm (± 10 nm). Cette longueur d'onde permet de créer les paires électron-trou jusqu'à environ 30 μ m de profondeur dans le silicium (Figure 2-3 (a)). La photocréation des porteurs augmente la conductivité de l'échantillon puis celle-ci décroît progressivement après l'arrêt de l'excitation lumineuse. La mesure de la décroissance est ici réalisée par la mesure de la variation de réflectivité ($\Delta\sigma$) de l'échantillon à un signal microonde (Figure 2-3 (b)), la puissance réfléchie du signal microonde dépendant de la conductivité du substrat: c'est le principe de mesure de photoconductivité par micro-ondes (μ -PCD). La mesure est continue, ce qui permet d'obtenir la décroissance de la conductivité en fonction du temps mais elle est aussi localisée (utilisation d'une fréquence microonde autour de 10 GHz et d'une antenne à gain), ce qui permet de réaliser une cartographie de photoconductivité de l'échantillon en opposition au Sinton qui en fournit une mesure globale. En effet la résolution spatiale de la μ -PCD est de quelques micromètres, quand celle de la QSS-PC est au minimum de 4 cm^2 .

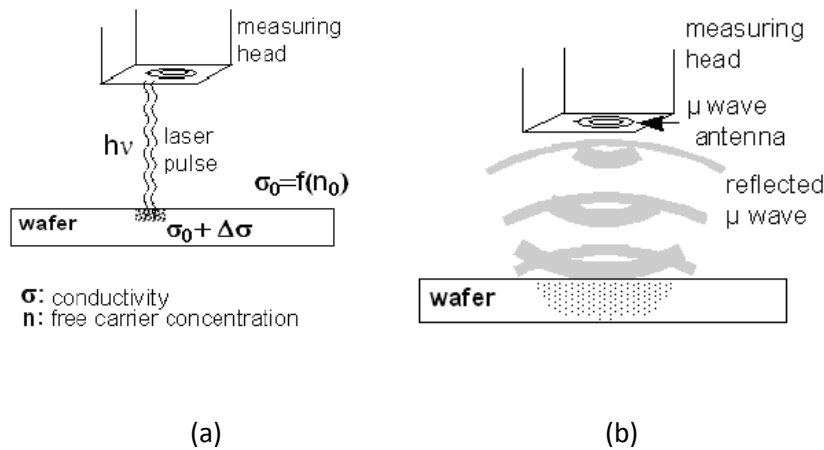


Figure 2-3 : Principe d'excitation lumineuse (a) et de détection microonde (b) du SEMILAB

Dans le cas du Semilab, l'obtention de la durée de vie effective ne se fait pas en mesurant l'intensité lumineuse appliquée (comme pour le Sinton) mais en ajustant une courbe théorique de réponse de l'échantillon à la courbe obtenue expérimentalement.

(3) Comparaison des valeurs obtenues par Sinton (QSS PCD) et Semilab (μ PCD)

Un écart entre ces deux types de mesure est souvent observé, sans pour autant donner des évolutions de durée de vie différentes. L'écart quant aux valeurs est dû essentiellement à la différence d'excitation, en plus de la différence de technique de mesure. Une mesure effectuée avec le Sinton utilisant un flash avec filtre IR va exciter l'échantillon avec des longueurs d'ondes supérieures à 700 nm, contrairement à l'équipement Semilab qui utilise un laser à 905 nm. Cette longueur d'onde unique va photogénérer des porteurs jusqu'à environ une profondeur de 30 μ m (cf. Figure 2-4). C'est aussi cette longueur d'onde qui donne le maximum de réponse spectrale. La réponse spectrale est le rapport entre le courant photogénéré et la puissance lumineuse incidente. La plage d'excitation beaucoup plus large de l'équipement Sinton va, quant à elle, photogénérer des porteurs sur une gamme d'épaisseurs beaucoup plus importante, recouvrant généralement l'intégralité de l'épaisseur de l'échantillon, et donc fournir des valeurs de durée de vie plus élevées. Enfin, le taux d'injection de l'équipement Sinton est beaucoup plus élevé que celui du Semilab. D'après la relation, 1.2 une différence dans le taux d'injection induit une différence de durée de vie, ce qui explique aussi les différences de valeurs entre les deux équipements.

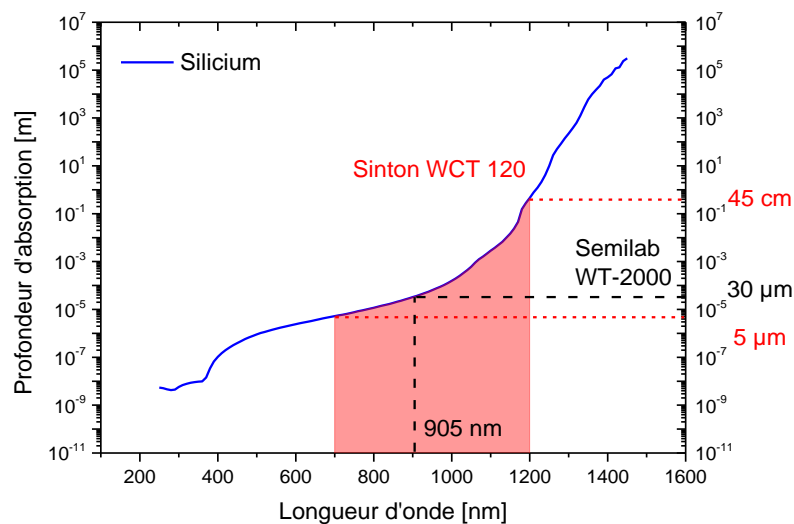


Figure 2-4 : Profondeur d'absorption dans le silicium et plage d'excitation des équipements Sinton WCT 120 et Semilab μ PCD

B) Mesure des densités de charges effectives et défauts d'interface

La mesure de la densité de charges effectives au sein de la couche de passivation et à son interface avec le semiconducteur peut être réalisée suivant plusieurs méthodes. Ces méthodes peuvent être destructrices ou nécessiter le recours à un procédé de fabrication, d'autres sont sans contact. Dans le cadre des travaux de cette thèse, seule la détermination de la densité de charges effectives par mesure C-V a été réalisée. Les techniques de mesure par effet corona ou par bille de mercure, présentées en Annexe I, sont largement utilisées dans la littérature, au même titre que les mesures C-V. Afin de pouvoir comparer les résultats C-V avec les autres méthodes, il est important de bien connaître leurs différences et domaines de validité.

C) Structure MOS et mesures C-V

La méthode la plus commune, et utilisée dans cette thèse, consiste à réaliser une structure de type MOS (Métal Oxyde Semi-conducteur) et de la soumettre à des mesures C-V (*Capacitance-Voltage*). Cette technique est depuis longtemps utilisée pour la caractérisation des oxydes de grille dans les structures MOSFET. Seuls les éléments principaux, nécessaires à la compréhension des expérimentations menées, sont repris ici. Dans le texte suivant, les termes d'électrode ou grille sont indifféremment utilisés pour désigner le métal. Un soin particulier doit être apporté lors de la réalisation de l'architecture MOS afin d'être sûr de ne pas modifier les propriétés de l'oxyde et de son interface avec le semiconducteur. Il faut aussi s'assurer que les contacts face avant et arrière soient suffisamment bons pour ne pas engendrer une résistance série trop importante, à savoir $R_s < 300 \Omega$.

Une fois la structure MOS réalisée, les courbes C-V sont obtenues sur un banc de mesures (Figure 2-5) équipé d'un mesureur de capacité, ici un Keithley 4200-SCS (Semiconductor Characterization System). Celui-ci permet des mesures en haute fréquence (HF) (1 MHz) avec une modulation d'amplitude de 30 mV. Les mesures quasi-statiques sont aussi réalisables via la technique de la rampe de tension. Toutefois, les mesures à basse fréquence (BF) sont obtenues en utilisant le montage HF mais avec une modulation à 10 kHz. En effet, la méthode quasi-statique appliquée à nos échantillons demande trop de ressources en termes de mémoire pour le calcul de la capacité. De plus, le fait de démonter le banc pour mettre en place la technique de la rampe de tension ne permet pas d'assurer les mêmes conditions de mesures et ainsi de comparer convenablement les courbes obtenues en haute et basse fréquences.

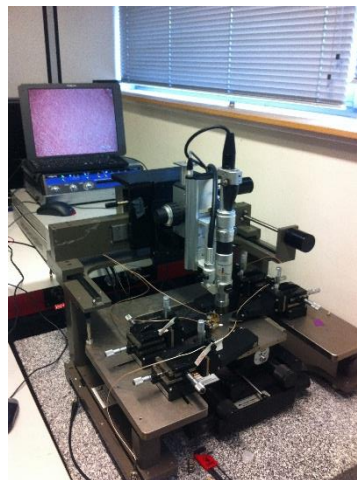


Figure 2-5 : Banc de mesures C-V

(1) Mesures en haute et basse fréquences

Le principe de la mesure est basé sur le relevé de l'impédance totale de la structure MOS. Un schéma équivalent de l'impédance mesurée permet d'attribuer la partie réelle et la partie imaginaire à différentes zones de la structure MOS. Le schéma généralement utilisé est un schéma parallèle (Figure 2-6). Dans ce cas, la partie imaginaire de l'admittance représente la capacité, et la partie réelle la conductance. Les mesures à haute fréquence sont faites à 1MHz; ce qui permet de s'approcher de la courbe haute fréquence "idéale". Les mesures à basse fréquence se font à des fréquences inférieures à 10 kHz.

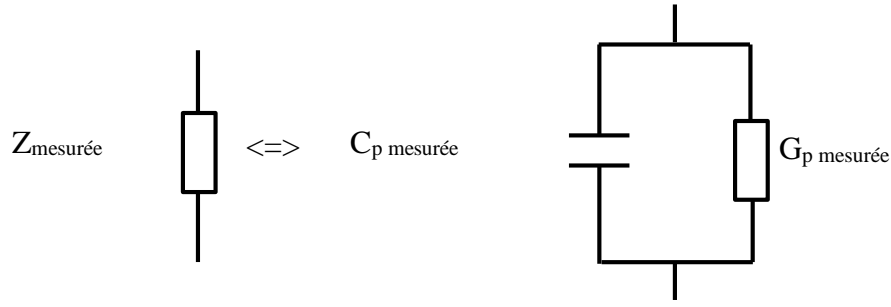


Figure 2-6 : Schéma équivalent de structure MOS permettant d'extraire la valeur de capacité et de conductance déduit de la mesure de l'impédance

Sur les courbes C-V théoriques de la Figure 2-7, apparaissent 3 zones : l'accumulation, la déplétion et l'inversion. Ces zones sont appelées ainsi suite au comportement des porteurs de charge majoritaires à la surface du semi-conducteur. Chaque zone peut être modélisée par un schéma électrique équivalent qui permet de mettre en évidence les valeurs de capacité pour chaque valeur de polarisation.

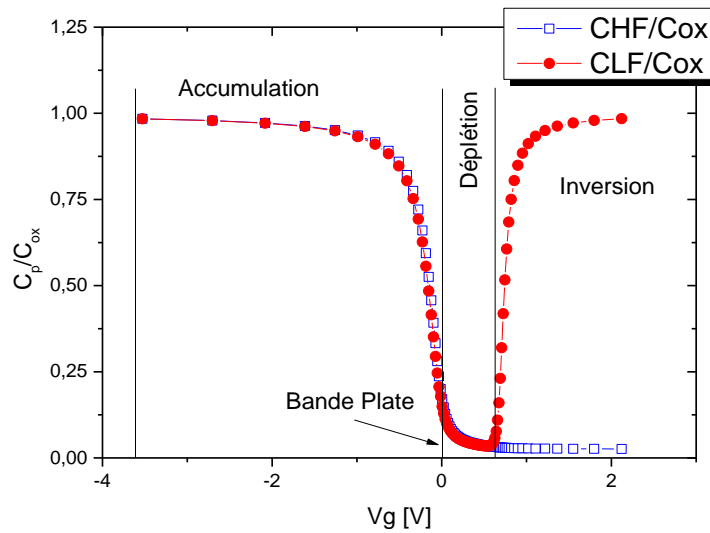


Figure 2-7 : Courbes théoriques normalisées de capacité en haute (CHF) et basse (CLF) fréquence pour une structure MOS sur silicium type p en fonction de la tension de polarisation de l'électrode [NiBr82].

Le schéma équivalent électrique général de la structure MOS est présenté en Figure 2-8. La capacité mesurée parallèle, C_p , peut alors s'écrire sous la forme:

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_h + C_b + C_e + C_{it}} + \frac{1}{C_{ox}} \quad 2.13$$

$$C_s = C_h + C_b + C_e + C_{it} \quad 2.14$$

avec C_h la capacité liée à la densité de charge des trous, C_b celle liée à la densité de charge issue du dopage du matériau brut, C_e celle liée à la densité de charge des électrons et C_{it} celle liée au charges

d'interface avec l'oxyde. La capacité du silicium est la somme de toutes ces capacités. La capacité d'oxyde est définie selon la relation classique qui donne la valeur d'une capacité par unité de surface:

$$C_{ox} = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} \quad 2.15$$

où ϵ_{ox} est la permittivité de l'oxyde et t_{ox} son épaisseur.

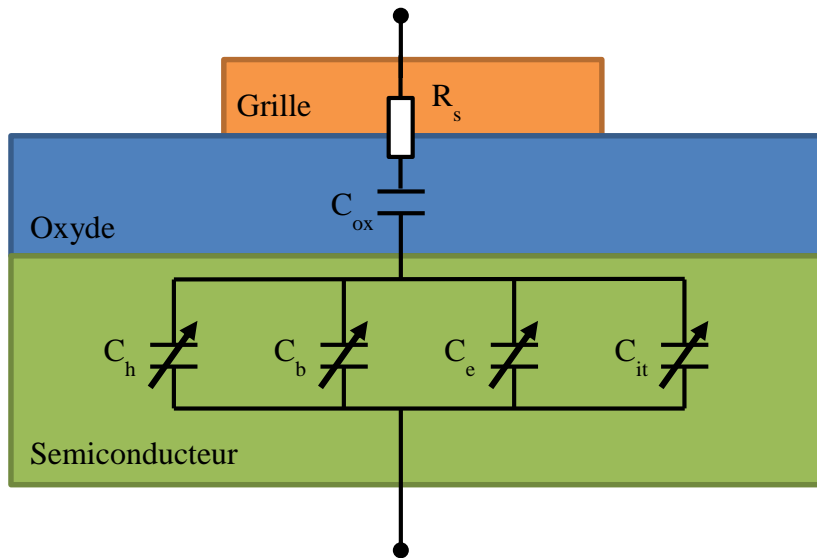


Figure 2-8 : Modèle électrique équivalent de la structure MOS

L'exemple est donné pour un semiconducteur de type P. Pour un semiconducteur de type N, l'explication est entièrement duale. Lorsque la tension appliquée sur l'électrode (grille) est négative, les trous (porteurs de charge majoritaires) s'accumulent en surface amenant l'équivalent d'un dopage plus important en surface et une courbure de bande apparaît ayant tendance à rapprocher le niveau de la bande de valence de celui du niveau de Fermi (Figure 2-9 (a)). L'ensemble se comporte alors comme un condensateur plan et il vient $C_h \gg C_{ox}$. Le schéma équivalent se réduit alors à la capacité de l'oxyde, C_{ox} , aussi bien en haute qu'en basse fréquence. En augmentant la tension de polarisation, la courbure de bande s'atténue jusqu'à s'annuler (Figure 2-9 (b)); la valeur particulière de cette tension de polarisation à ce point est appelée tension de bande plate, V_{fb} . La particularité de cette valeur est d'annuler toutes charges à la surface du semiconducteur. Dans le cas d'un oxyde parfait, $V_{fb} = W_{ms}$ avec W_{ms} la différence des travaux de sortie entre le métal et le semiconducteur.

Lorsque la tension continue d'augmenter, les porteurs majoritaires sont repoussés de la surface et la courbure de bande s'inverse, c'est le début du régime de déplétion (Figure 2-9 (c)) avec la création d'une zone du même nom (aussi appelée zone de charge d'espace). La capacité équivalente est alors plus complexe puisqu'elle fait intervenir la capacité d'oxyde mais aussi celles liées aux défauts d'interface et à la zone de charge espace, C_b , dont la valeur est liée au dopage du semiconducteur. Cette courbure de bande s'accroît jusqu'à ce que la position du niveau de Fermi intrinsèque en surface atteigne celle du niveau de Fermi en volume. A ce moment, la surface du semiconducteur se comporte comme un semiconducteur intrinsèque ayant une concentration égale en trous et en électrons. Au-delà de cette tension, les porteurs minoritaires deviennent majoritaires, c'est le régime

d'inversion (Figure 2-9 (d)). En régime d'inversion, deux comportements sont observés suivant une excitation en haute ou basse fréquence.

En régime d'inversion, le comportement des charges d'interfaces, Q_{it} , va directement influencer sur le résultat des mesures C-V. Si ces charges piégées sont capables de suivre la modulation de champ électrique apportée par la fréquence de mesure, autrement dit si la durée de vie des pièges d'interface est de beaucoup inférieure à la période de modulation du signal de mesure, la situation devient alors identique au régime d'accumulation. La capacité liée aux charges C_e est alors, en première approximation, peu différente de la capacité C_h du régime d'accumulation, satisfaisant identiquement $C_e \gg C_{ox}$. Là encore, la capacité mesurée est celle de l'oxyde seul. Par contre, si les charges ne peuvent pas suivre la variation de champ apportée par la fréquence de mesure, la zone de charge espace apparaît invariante vis-à-vis de la fréquence du signal de mesure. Il reste alors C_{ox} en série avec une capacité C_b liée aux charges fixes, intrinsèques au type de semiconducteur et à son dopage.

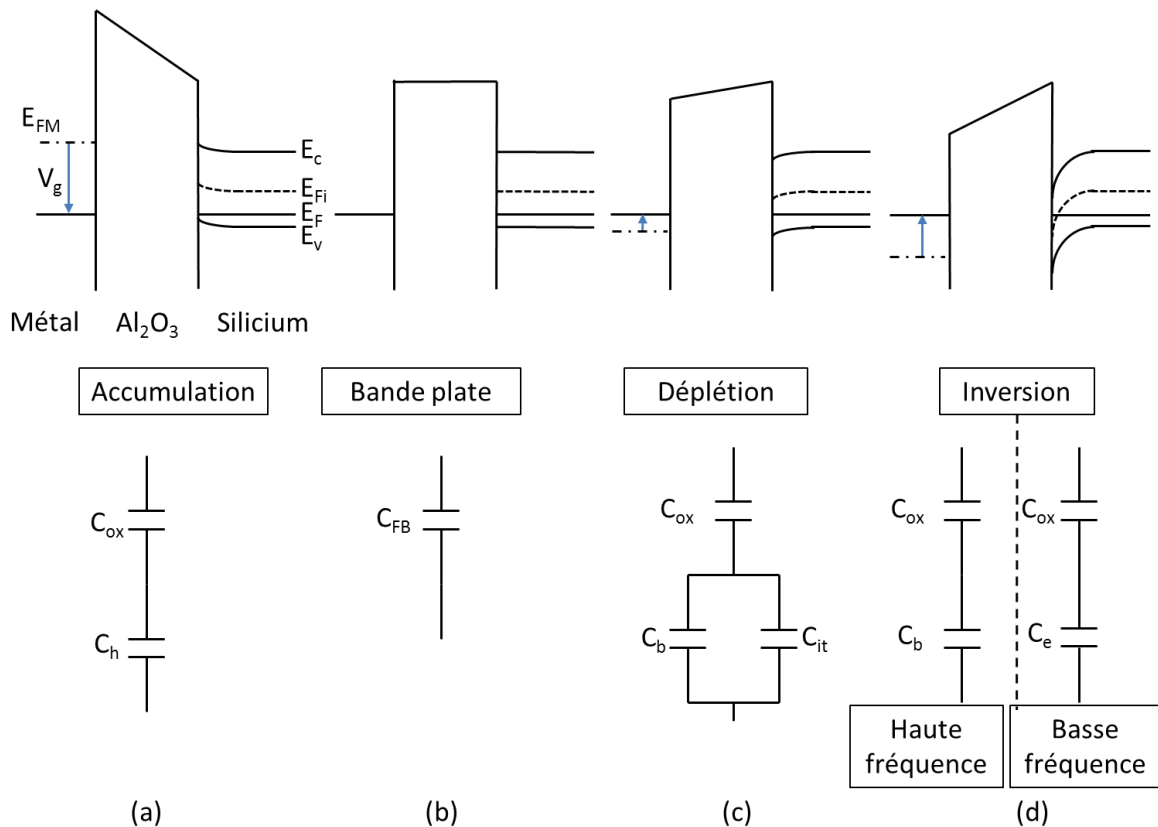


Figure 2-9 : Illustration des différents régimes de capacité en fonction de la tension de polarisation

L'intérêt des mesures C-V est alors d'exploiter les courbes obtenues dans des cas réels afin d'extraire les caractéristiques de l'oxyde et de son interface avec le semiconducteur. Les données principales extraites de ces courbes sont la densité de charges effectives et la densité de défauts d'interface.

(2) Extraction de la densité de charges effectives

La présence de charges au sein d'un oxyde modifie la position des caractéristiques C-V. En effet, dans la réalité, un oxyde possède un certain nombre de charges réparties entre le volume de celui-ci, ses interfaces avec le contact métallique et le semiconducteur. La quantité de charges ainsi que leur nature et répartition dépendent de la nature de l'oxyde, des éléments d'interface mais aussi de la technique de dépôt utilisée.

Certain oxydes vont générer des charges fixes d'interface positives ou négatives suivant la nature du matériau sur lequel ils sont déposés. Dans le cas de l'oxyde de silicium, ces charges vont être positives sur du silicium. Pour l'oxyde d'aluminium, ces charges sont négatives sur de l'oxyde de silicium [WMBH11]. La répartition des charges est généralement admise comme illustrée sur la Figure 2-10.

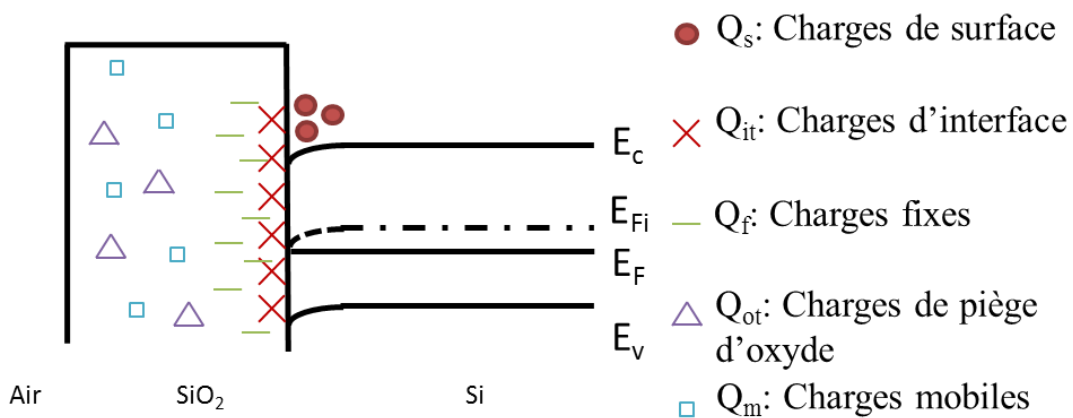


Figure 2-10 : Répartition des charges au sein d'un SiO₂ déposé sur du silicium type-p

Les charges de surface Q_s sont localisées dans le semiconducteur, et les charges d'oxyde peuvent être regroupées en quatre catégories.

Tout d'abord, les charges de piège d'oxyde, Q_{ot} , qui proviennent essentiellement de défauts de stœchiométrie dans le matériau. Leur signe dépend alors de la nature de l'élément manquant. Les charges mobiles, Q_m , quant à elles, proviennent d'impuretés ionisées comme par exemple, des contaminations métalliques issues des chambres de réaction ou d'éléments présents dans les précurseurs, comme du sodium ou de l'hydrogène. Ces charges sont mobiles dans l'oxyde mais généralement avec un temps de réponse long. Les charges fixes, Q_f , correspondent à des défauts de stœchiométrie. Elles sont donc très influencées par les conditions de nettoyage avant dépôt, par le processus de dépôt ainsi que par le recuit après dépôt, elles se trouvent généralement proche de l'interface. Enfin, les charges d'interface, Q_{it} , sont généralement issues du remplissage des états d'interface en fonction de la courbure de bande et du niveau de Fermi; les liaisons pendantes décrites dans le chapitre 1 sont à l'origine de ces états. Ces charges sont caractérisées par des états d'énergie se situant dans le gap du silicium et possèdent un temps de réponse court. Les charges d'interface et les charges fixes sont toutes les deux situées à l'interface, et l'ensemble de ces charges est appelé densité de charges d'état de surface Q_{ss} tel que :

$$Q_{ss} = Q_f + Q_{it} \quad 2.16$$

L'évolution des charges d'état de surface en fonction de la température d'oxydation et de la température de recuit est illustrée par le « triangle de Deal » Figure 2-11. Ce graphique montre la diminution de la densité des charges d'états de surface avec l'augmentation de la température de recuit, lorsque celui-ci est fait sous oxygène. Un recuit sous atmosphère inerte de l'échantillon aura pour effet de réduire la densité de charges jusqu'à atteindre une valeur minimale de l'ordre de 10^{11} cm^{-2} . Le triangle de Deal montre que cet effet est réversible si un recuit est fait sous oxygène.

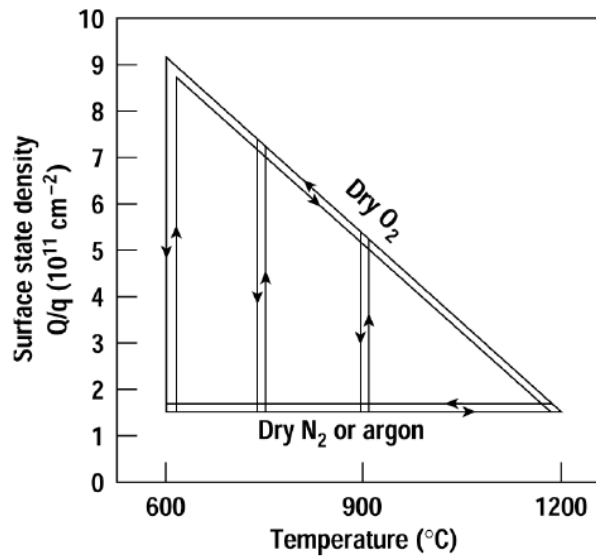


Figure 2-11 : « Triangle de Deal », illustrant la diminution des charges fixes après recuit sous oxygène [DSGS67]

L'intégralité de ces charges est appelé la charge totale, Q_{total} , définie par la relation 2.17:

$$Q_{total} = Q_f + Q_{ot} + Q_m + Q_s(\psi_s) + Q_{it}(\psi_s) \quad 2.17$$

où ψ_s est la courbure de bande en surface du semiconducteur. De plus, en supposant un dopage uniforme du semiconducteur, $Q_s(\psi_s) = 0$ lorsque $\psi_s = 0$. A la tension de bande plate, Q_{total} peut-être renommée en Q_{eff} définie par la relation 2.18 :

$$Q_{eff} = Q_f + Q_m + Q_{ot} + Q_{it}(0) \quad 2.18$$

Suivant le signe de Q_{eff} , les courbes C-V vont subir un décalage vers la gauche ou vers la droite par rapport à la courbe C-V théorique. D'après la Figure 2-12, dans le cas de charges effectives négatives sur du silicium type-p, la caractéristique C-V va translater vers la droite par rapport à la courbe théorique, réciproquement vers la gauche dans le cas d'une charge de polarisation positive. Ceci est expliqué par le fait qu'il faille alors compenser électriquement ce surplus de charges au sein de l'oxyde afin de conserver la neutralité des charges.

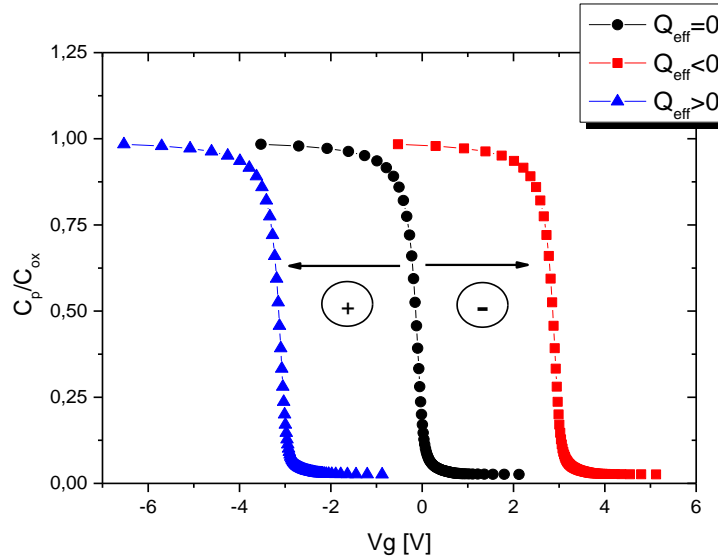


Figure 2-12 : Effet de la charge effective sur la caractéristique C-V (Si type p)

Ce phénomène de décalage de la courbe est utilisé pour extraire la densité de charges effectives. Celle-ci est donnée par l'équation 2.19 :

$$V_{fb} = W_{ms} - \frac{Q_{eff}}{C_{ox}} \quad 2.19$$

La différence de travail de sortie entre le métal et le semiconducteur W_{ms} peut être obtenue par calcul théorique ou par la mesure des travaux de sortie de chaque matériau. La capacité d'oxyde peut être calculée théoriquement en connaissant les caractéristiques de la structure MOS, ou par la mesure de la capacité en accumulation, qui est normalement proche de la capacité d'oxyde. Il reste donc à déterminer la valeur de la tension de bande plate V_{fb} pour chacune des courbes. Plusieurs méthodes [PiPr10][Keit07] existent pour déterminer la valeur de V_{fb} , trois sont exploitées dans cette thèse et présentées ci-après.

(i) Comparaison avec la courbe théorique

Dans la théorie et pour une capacité idéale, la condition de bande plate est obtenue pour $V_g = 0$. Dans le cas non idéal, la capacité théorique est calculée pour une tension de grille nulle. Cette valeur de capacité est reportée sur la courbe mesurée et donne une valeur de tension de grille expérimentale correspondante, comme illustrée sur la Figure 2-13. Cette méthode est efficace et relativement précise. Elle demande toutefois le calcul théorique de la courbe C-V correspondant à la structure MOS étudiée, et son efficacité dépend de la précision du modèle.

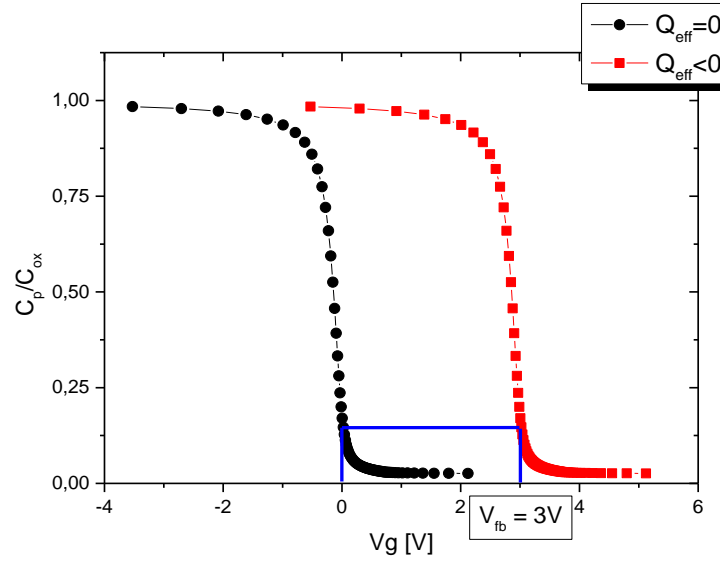


Figure 2-13 : Méthode de détermination de V_{fb} par comparaison avec la courbe théorique idéale

(ii) Méthode du $1/C^2$

Une deuxième méthode, qui ne requiert pas la simulation de la courbe théorique C-V, est la méthode dite du $1/C^2$. Elle consiste, comme son nom l'indique, à calculer l'inverse de la capacité parallèle mesurée, élevée au carré. La capacité mesurée parallèle est définie grâce aux relations 2.13 et 2.14 :

$$\frac{1}{C_p} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_{ox}} \quad 2.20$$

en décomposant C_s :

$$C_s = -\frac{dQ_s}{dV_s} \quad 2.21$$

$$V_g(V_s) = V_{FB} + V_s - \frac{Q_s(V_s)}{C_{ox}} \quad 2.22$$

or en régime de déplétion la valeur de Q_s est connue et est égale à :

$$Q_s = -\sqrt{2qN_a\epsilon_s V_s} \quad 2.23$$

En élevant 2.20 au carré et en substituant les termes grâce à 2.20, 2.21, 2.22 et 2.23 il vient la relation linéaire en zone de déplétion:

$$\frac{1}{C_p^2} = \frac{1}{C_{ox}^2} + \frac{2}{qN_a\epsilon_s}(V_g - V_{FB}) \quad 2.24$$

La courbe obtenue fait apparaître une zone linéaire. La droite passant par cette zone linéaire donne la valeur de la tension de bande plate à son intersection avec l'axe des abscisses, comme illustrée sur la Figure 2-14.

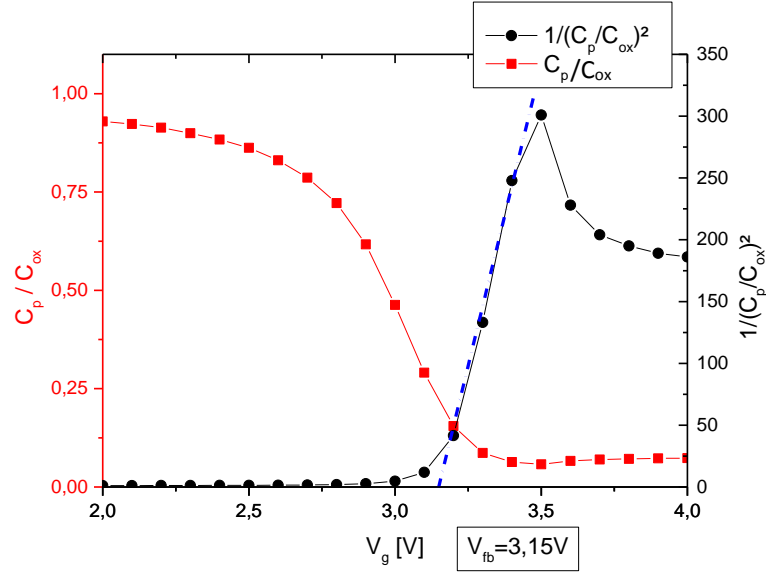


Figure 2-14 : Illustration de la détermination de V_{fb} par la méthode du $1/C^2$

(iii) Méthode de la fonction de Maserjian

Enfin, la méthode de la fonction de Maserjian permet d'extraire la valeur de la tension de bande plate grâce à la fonction Y , donnée en 2.25:

$$Y = \frac{1}{C_p^3} \frac{dC_p}{dV_g} \quad 2.25$$

Cette fonction présente un minimum pour $V_{fb} < V_g < V_T$, donnée par la relation 2.26:

$$Y_{min} = -\frac{1}{q\epsilon_s N_a} \quad 2.26$$

avec q la charge élémentaire, ϵ_s la permittivité du semiconducteur et N_a le dopage. Lorsque $V_g = V_{fb}$ il est possible de montrer que :

$$Y = \frac{Y_{min}}{3} \quad 2.27$$

Il suffit alors de tracer Y , de trouver son minimum et de le diviser par trois. En reportant cette dernière valeur sur la courbe $Y = f(V_g)$, parmi les valeurs possibles de V_g la plus petite est celle correspondante à V_{fb} (Figure 2-15).

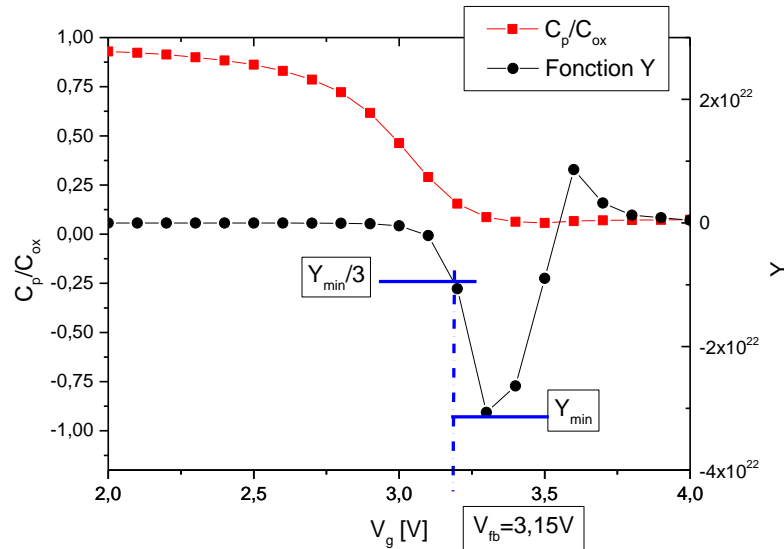


Figure 2-15 : Principe d'extraction de V_{fb} par la méthode de la fonction de Maserjian

(3) Extraction de la densité de défauts d'interface

Les mesures C-V permettent aussi de remonter à la densité de défauts d'interface. Afin d'extraire la densité de défauts d'interface, plusieurs méthodes existent. Trois d'entre elles ont été considérées dans le cadre de cette thèse.

(i) Méthode de Terman

La méthode de Terman [Term62] mesure l'impact des défauts d'interface grâce à l'effet d'étirement qu'ils provoquent sur la courbe C-V. En effet, pour une valeur de polarisation continue donnée, les défauts ne répondent pas à une excitation électrique de fréquence élevée. Par contre, ils répondent à la variation de la tension de polarisation de l'électrode qui elle, est lente. Tous les types de défauts au sein du gap apportent alors leur contribution, puisque tous répondent pour une variation lente (quelques hertz). Ceci provoque la diminution de la pente de la courbe C-V lors de la transition entre les régimes d'accumulation et d'inversion (Figure 2-16). La méthode consiste alors à déterminer la pente de cette courbe et de la comparer à celle, théorique et idéale, sans défauts.

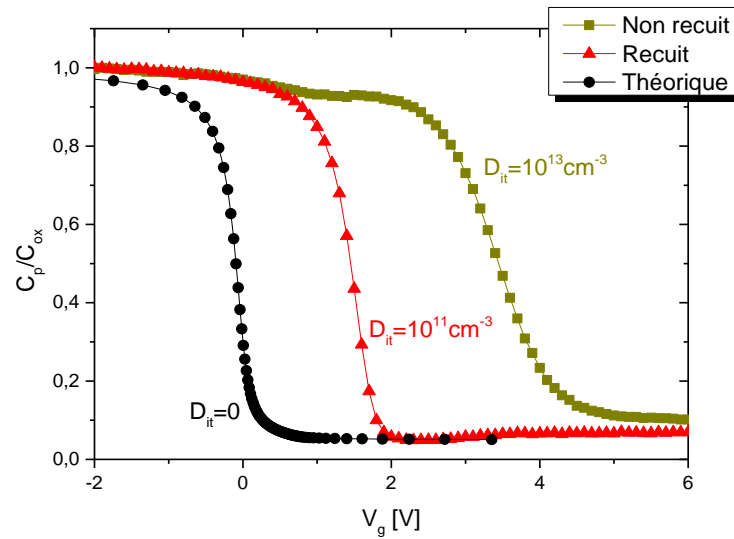


Figure 2-16 : Mise en évidence de la présence de défauts d'interface sur les caractéristiques C-V: la transition entre les régimes d'accumulation et d'inversion est moins "brutale" (cas d'une couche d' Al_2O_3 sur un Si de type p)

Tout d'abord, il faut déterminer la variation de la tension de polarisation de l'électrode en fonction de la courbure de bande théorique $V_g(\psi_s)$. Ceci est possible grâce à la comparaison entre les courbes théorique et expérimentale de C-V. La Figure 2-17 illustre la méthode.

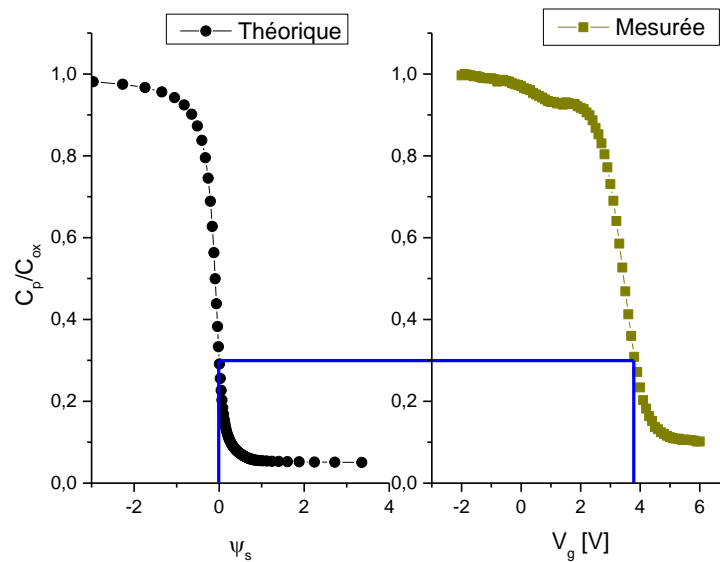


Figure 2-17 : Méthode d'obtention de l'évolution de la polarisation de grille V_g en fonction de la courbure de bande en surface ψ_s

Ensuite la formule 2.28 permet d'établir la densité de défauts d'interface.

$$D_{it}(\psi_s) = \frac{C_{ox}}{q} \left[\left(\frac{d\psi_s}{dV_g} \right)^{-1} - 1 \right] - \frac{C_s(\psi_s)}{q} \quad 2.28$$

(ii) Méthode de Castagné-Vapaille

La méthode de Castagné-Vapaille [CaVa71], aussi appelée méthode HF-LF, utilise la différence entre les courbes expérimentales mesurées en haute fréquence (HF) et en basse fréquence (LF) pour donner à chaque valeur de V_g la densité de défauts d'interface. En effet, il a été vu que si la fréquence est trop élevée, les défauts n'interviennent pas dans le processus de mesure de la capacité pour une valeur de tension de polarisation de grille donnée. En revanche, si la fréquence est suffisamment faible, les défauts rentrent en compte dans la mesure de la capacité, ce phénomène est illustré sur la Figure 2-18, sur un exemple de deux courbes expérimentales (les courbes théoriques sont présentées sur la Figure 2-7). La formule 2.29 permet alors d'obtenir la valeur de D_{it} en fonction de V_g et des capacités mesurées en haute et basse fréquences.

$$D_{it}(V_g) = \frac{C_{ox}}{q} \left(\frac{C_p^{lf}}{C_{ox} - C_p^{lf}} - \frac{C_p^{hf}}{C_{ox} - C_p^{hf}} \right) \quad 2.29$$

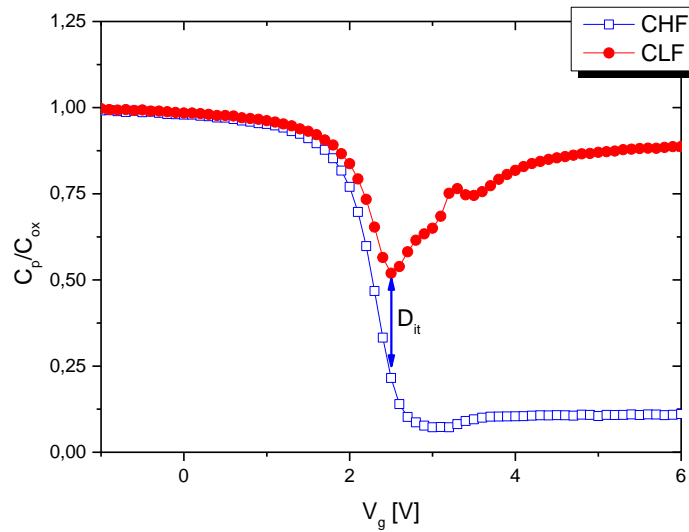


Figure 2-18 : Courbes expérimentales en haute et basse fréquences. La courbe basse fréquence est impactée par la présence de la capacité d'interface C_{it} .

(iii) Méthode de la conductance

Enfin, la méthode de la conductance [Schr06] exploite la mesure de la partie réelle de l'impédance. En effet, la conductance contient des informations quant à la présence des défauts d'interface. Le lien entre la conductance et la densité de défauts d'interface est donné par la relation 2.30 :

$$D_{it}(V_g) \simeq \frac{2.5}{q} \left(\frac{G_p}{\omega} \right)_{max} \quad 2.30$$

Pour chaque valeur de V_g , $\frac{G_p}{\omega}(\omega)$ est mesuré. Il suffit alors de relever le maximum et en utilisant la relation ci-dessus, la densité de défauts d'interface est obtenue. Cependant, la vraie conductance parallèle est différente de la conductance mesurée. Il est donc nécessaire d'effectuer des corrections en modifiant le schéma équivalent. Ces corrections sont d'autant plus importantes que l'oxyde est fin et présente l'apparition de courants de fuite. Dans cette thèse, le schéma équivalent retenu est celui de la Figure 2-19.

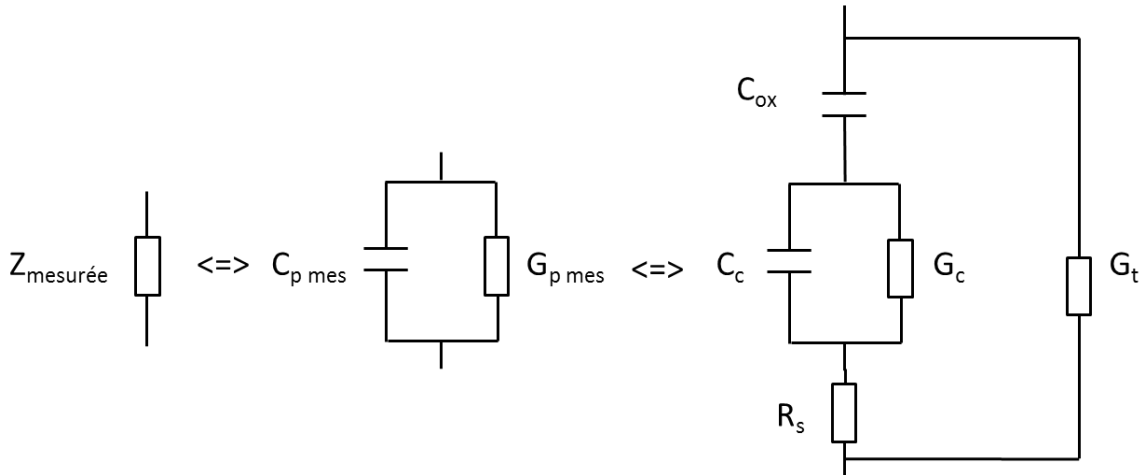


Figure 2-19 : Schéma équivalent de la structure MOS utilisé pour la mesure de $\frac{G_p}{\omega}(\omega)$

Celui-ci donne les formules ci-dessous pour la mesure de $\frac{G_p}{\omega}(\omega)$. A partir des valeurs de conductance et capacité parallèles mesurées G_{p_mes} et C_{p_mes} présentées en Figure 2-6, il vient:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{\omega(G_c - G_t)C_{ox}^2}{G_c^2 + \omega^2(C_{ox} - C_c)^2} \quad 2.31$$

avec C_c et G_c les capacités et conductances corrigées :

$$C_c = \frac{C_{mes}}{(1 - r_s G_{p_mes})^2 + (\omega r_s C_{p_mes})^2} \quad 2.32$$

$$G_c = \frac{\omega^2 r_s C_{p_mes} C_c - G_{p_mes}}{r_s G_{p_mes} - 1} \quad 2.33$$

$$r_s = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad 2.34$$

où G_t est la conductance par effet tunnel, calculée lorsque $\omega \rightarrow \infty$ dans l'équation 2.33. Aussi, G_{ma} et C_{ma} sont respectivement la conductance et la capacité mesurées en régime d'accumulation.

(4) Domaine de validité des méthodes d'extraction des D_{it}

Bien que l'extraction de la densité de défauts d'interface via des mesures C-V puisse être réalisée par (au moins) les trois méthodes explicitées ci-dessus, leurs résultats sont, en pratique, rarement identiques. Chacune de ces méthodes présente des domaines de validité liés à leurs conditions expérimentales respectives ainsi qu'aux quantités et types de défauts d'interface présents dans la structure.

En ce qui concerne la méthode de la conductance, l'une des principales limitations est la forte dépendance des résultats à la fréquence de mesure. Comme il est difficile expérimentalement de descendre en dessous de 10 kHz lors de cette mesure, la contribution des états à long temps de réponse ne peut être mesurée. Donc la mesure des D_{it} est incomplète. Il est généralement admis, que ces états "lents" sont comblés facilement dans le cas d'une excellente passivation de surface, et donc de mesures de D_{it} inférieures à 10^{12} cm^{-2} . L'indication, généralement admise, d'une densité de défauts suffisamment faible pour que la méthode soit fiable est de vérifier la relation $C_{ox} \ll qD_{it}$.

Pour la méthode de Castagné-Vapaille, la principale problématique vient de l'écart entre la théorie et les mesures. En effet, cette méthode exploite la différence entre deux courbes expérimentales, ce qui permet d'éviter toute approximation liée à une simulation. Cependant, les formules utilisées pour l'extraction supposent des mesures expérimentales reflétant les courbes en haute et basse fréquences idéales. En pratique, il est très difficile de les obtenir. Cette méthode reste viable lorsqu'il est assuré d'obtenir à la fois une bonne mesure en haute fréquences (1 MHz), mais aussi en basse fréquence à savoir quelques hertz.

Enfin la méthode de Terman exploite la comparaison entre les courbes en haute fréquence mesurées et théoriques. Les erreurs proviennent alors des paramètres de simulation qui peuvent différer de la réalité. Comme par exemple le niveau de dopage, l'uniformité du dopage, la capacité d'oxyde. Il est important d'obtenir ces paramètres indépendamment de la mesure C-V. Contrairement à la méthode de la conductance, la méthode de Terman mesure tous les défauts. Cependant, l'échec quant à l'obtention d'une vraie courbe haute fréquence et une technique basée sur la comparaison peut conduire à des aberrations, comme des D_{it} négatifs. En effet, si les défauts ne sont pas assez prononcés et que la courbe haute fréquence contient des contributions pour des défauts qui peuvent suivre la fréquence à une polarisation donnée, alors la formule 2.28 donne des valeurs négatives de D_{it} suite à une surestimation de $C_s(\psi_s)$.

La mesure de Terman est adaptée à la mesure de défauts dans le gap qui sont nombreux. C'est pourquoi les défauts situés en milieu du gap, qui sont généralement en faible densité, sont les plus difficiles à mesurer. Aussi, cette méthode est utilisée lorsque les valeurs de D_{it} sont supérieures à 10^{11} cm^{-2} .

(5) Logiciel d'extraction de données des mesures C-V

Afin de permettre une extraction systématique des paramètres d'interfaces de la structure MOS à partir des courbes C-V, un programme a été développé en VBA sous Excel. Les capacités de calcul et

les fonctions nécessaires pour ce type de traitement ne sont pas trop lourdes. De plus ce type de langage et l'environnement familier d'Excel en font un bon choix pour permettre une réutilisation du programme à la suite de la thèse. La Figure 2-20 présente la page principale et son organisation.

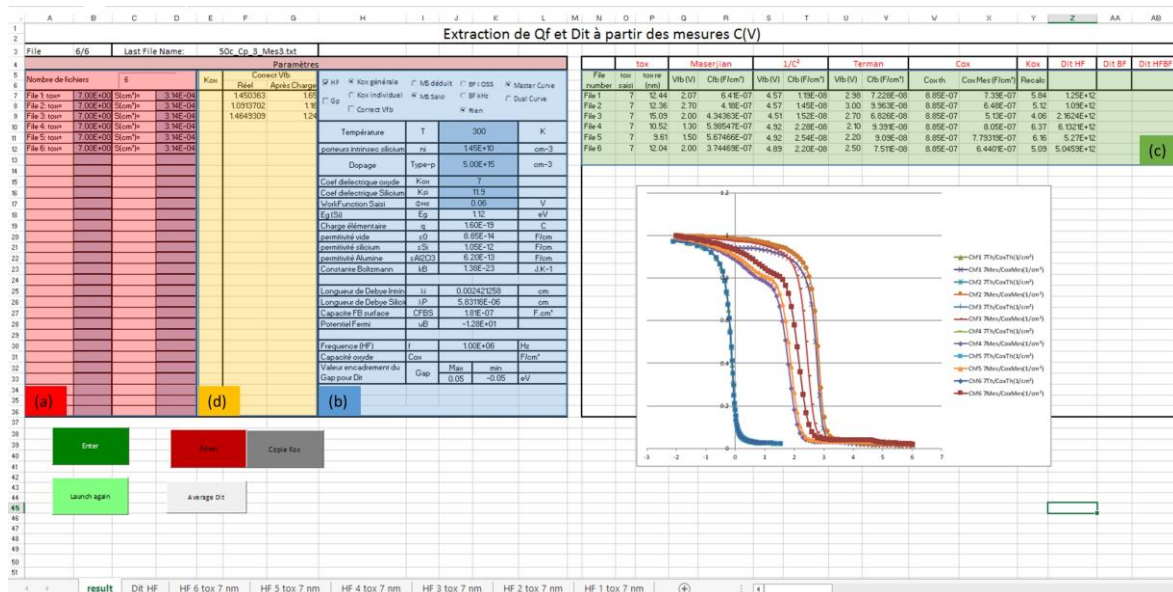


Figure 2-20 : Page principale du programme d'extraction des données de courbes C-V. 4 zones principales sont identifiables : Données sur les fichiers à traiter(a), les paramètres généraux et type d'extraction (b), les résultats(c) et le post-traitement (d).

Le calcul systématique de la tension de bande plate avec les trois méthodes vues dans le paragraphe Chapitre 2: II. C) (2) permet une bonne estimation de celle-ci. La possibilité d'exploiter de façon indépendante ou simultanée des courbes obtenues à haute et basse fréquence, permet d'utiliser les méthodes de Terman et de Castagné-Vapaille.

D) La microscopie à sonde de Kelvin (plus communément appelée "Kelvin probe")

(a) Cas général

Une deuxième méthode de mesure des charges est réalisée grâce à la microscopie par sonde de Kelvin qui permet de déterminer le potentiel de surface d'un échantillon. Dérivée de la microscopie à force atomique, elle a l'avantage d'être une mesure sans contact et sans préparation spécifique de l'échantillon. Sa haute répétabilité et précision en font une technique de mesure fiable.

Lorsqu'une pointe AFM (*Atomic Force Microscope*) est approchée de la surface de l'échantillon sous test, alors qu'elle est électriquement reliée avec celui-ci, les niveaux de Fermi des deux matériaux (celui de la pointe AFM et celui de l'échantillon) s'alignent du niveau le plus bas vers le plus élevé (Figure 2-21 (b)). Comme les travaux de sortie (W_{xxx}) des matériaux sont constants, il apparaît un désalignement de leur niveau de vide respectif, induisant une différence de potentiel, V_{cpd} (*Voltage Contact Probe Difference*). En pratique cette différence de potentiel existe entre la sonde Kelvin et le matériau, créant ainsi une force électrostatique entre les deux. La détection et la compensation de cette différence de potentiel permet de déterminer V_{cpd} qui n'est alors, ni plus ni moins, que la tension continue qu'il a fallu appliquer entre les deux matériaux pour annuler la force électrostatique (Figure

2-21 (c)). La formule 2.35 donne la relation entre le travail de sortie de l'échantillon $W_{\text{échantillon}}$, et celui de la Kelvin Probe W_{KP} .

$$V_{cpd} = W_{\text{échantillon}} - W_{KP} \quad 2.35$$

Si W_{KP} est connu, il est possible de déterminer le potentiel de surface de l'échantillon.

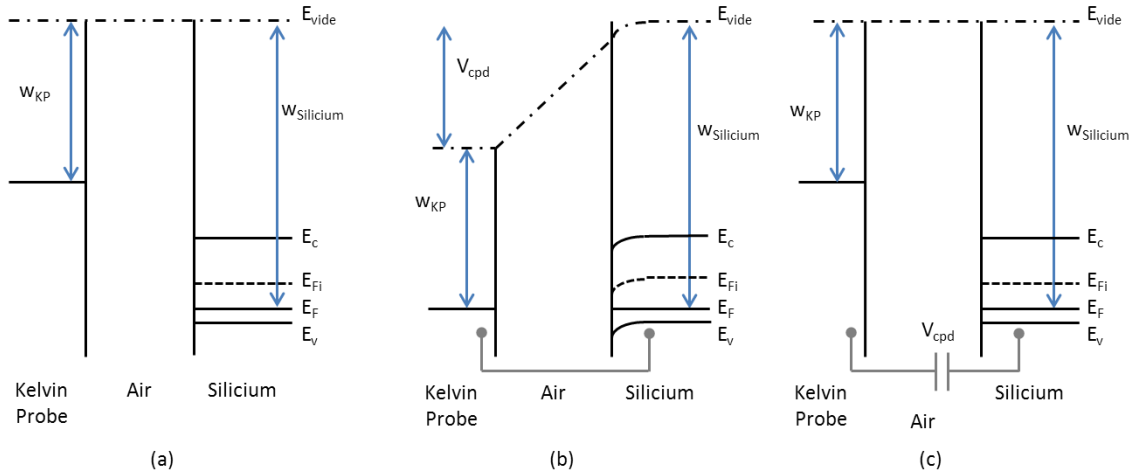


Figure 2-21 : Principe de mesure du travail de sortie d'un échantillon par kelvin probe

(b) Application sur un échantillon oxydé

Cette technique peut être utilisée pour la mesure des charges dans un oxyde; sensible à la moindre variation de la surface, elle convient donc particulièrement bien à l'étude de la passivation du silicium par des oxydes de quelques nanomètres. Pour relier la mesure de V_{cpd} dans le cas d'un échantillon oxydé en surface, il faut bien comprendre l'impact de la présence de cet oxyde au travers des charges qu'il va apporter et induire en surface du semiconducteur.

Un oxyde présente des charges en son sein mais aussi à l'interface avec le semiconducteur. Ces dernières vont induire une courbure de bande en surface du semiconducteur sur une profondeur W et vont modifier la valeur de V_{cpd} . Lorsque la différence de potentiel entre la Kelvin probe et la surface est nulle, les charges ne s'accumulent pas sur celle-ci, il n'y a donc pas de champ électrique à travers le vide. Une charge nulle est donc présente en surface de l'oxyde. Ceci impose que toutes les charges présentes dans l'oxyde sont compensées au niveau du semiconducteur. La Figure 2-22, illustre la redistribution des potentiels; elle est issue de l'étude effectuée par Mizsei et al. [Mizs91][Mizs02]. L'illustration permet d'écrire la formule 2.37, d'après les relations 2.35 et 2.36.

$$V_{cpd} = V_{ox} + \psi_s + W_{\text{silicium}} - W_{KP} \quad 2.36$$

$$V_{cpd} = V_{ox} + \psi_s - W_{KPS} \quad 2.37$$

avec W_{KPS} la différence de travail de sortie entre le silicium et la Kelvin probe. V_{ox} est reliée aux charges dans l'oxyde par la relation 2.38.

$$V_{ox} = \frac{Q_{ox} t_{ox}}{\epsilon_{ox}} \quad 2.38$$

où $Q_{ox} = Q_{ot} + Q_m$ représente les charges dans l'oxyde. Comme le champ électrique est nécessairement nul en surface de l'échantillon, ces charges sont compensées par la courbure de bande dans le silicium ψ_s . La courbure de bande dépend quant à elle des charges d'oxyde, mais aussi des charges situées à l'interface avec le silicium $Q_s(\psi_s) = f(Q_{ox}, Q_f, Q_{it})$. Il vient alors l'expression 2.39.

$$Q_{ox} = Q_{ot} + Q_m = \frac{\epsilon_{ox}}{t_{ox}} (V_{cpd} - \psi_s + W_{KPS}) \quad 2.39$$

La mesure par Kelvin probe va pouvoir donner des informations sur la présence de charges et leur quantité à condition de connaître la courbure de bande. Par exemple, la méthode présentée en Annexe I. A), montre que lorsque l'échantillon est soumis à un éclairage intense, la courbure de bande s'annule. Il suffit alors de comparer avant et après éclairage pour connaître ψ_s et remonter aux charges présentes dans l'oxyde.

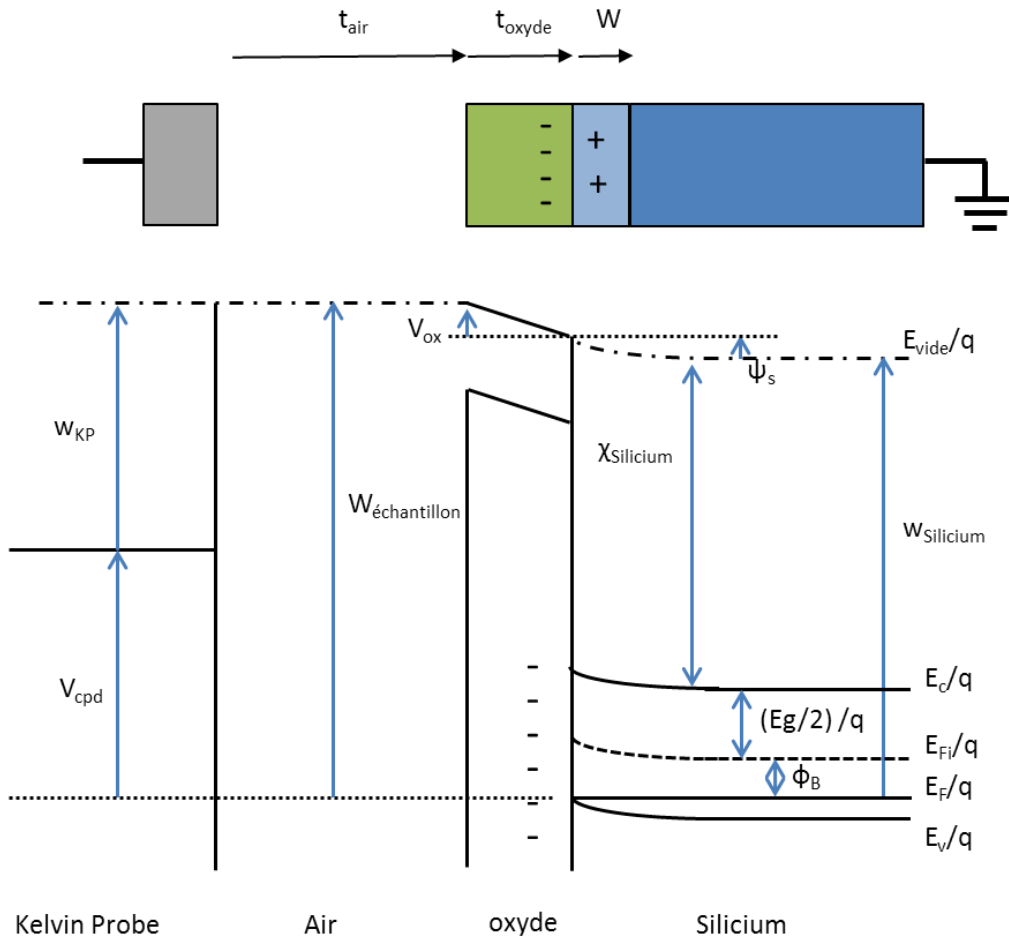


Figure 2-22 : Impact de la présence d'un oxyde sur la mesure de potentiel de surface.

Dans le cadre de cette thèse le système d'éclairage permettant d'annuler la courbure de bande n'est pas étudié, car le dispositif n'est pas disponible. Toutefois, couplée à la mesure C-V, la mesure de Kelvin probe permet une compréhension plus fine de l'évolution des charges à l'interface.

E) Couplage des mesures de Kelvin probe et C-V

Dans le paragraphe Chapitre 2: II. C) (2) de ce chapitre, l'extraction de la densité de charges effectives à partir des mesures C-V a été montrée. En combinant les relations 2.18 et 2.39, il vient:

$$Q_{eff} = Q_{it}(0) + Q_f + Q_{ox} = Q_{it}(0) + Q_f + \frac{\varepsilon_{ox}}{qt_{ox}}(V_{cpd} - \psi_s + W_{KPS}) \quad 2.40$$

$$Q_{ss} = Q_{it}(0) + Q_f = Q_{eff} - \frac{\varepsilon_{ox}}{qt_{ox}}(V_{cpd} - \psi_s + W_{KPS}) \quad 2.41$$

avec Q_{ss} la densité de charges en surface du silicium vue en 2.16. La relation 2.41 permet de s'affranchir des charges présentes dans l'oxyde et de ne considérer que celles situées à l'interface. Puisque la valeur de ψ_s est bornée entre la bande de valence et la bande de conduction, Q_{ss} peut-être visualisée pour toutes les valeurs de ψ_s . C'est ce qui sera appliqué pour l'étude des charges dans le Chapitre 5: II. B) (b)

III. Caractérisation chimique

Afin d'essayer d'apporter une explication microscopique au phénomène de passivation, des techniques électriques, macroscopiques, présentées ci-dessus, sont utilisées conjointement avec des techniques de caractérisation chimique adaptées aux très fines épaisseurs des couches de passivation utilisées par la suite.

A) Analyse de surface XPS

L'analyse XPS (Spectrométrie Photoélectronique X) est une technique non destructive d'étude de surfaces ou d'interfaces qui permet de déterminer la nature des éléments chimiques en présence. L'XPS permet aussi de quantifier les éléments et de fournir la nature des liaisons qu'ils ont pu établir. La nature des liaisons chimiques et la quantification sont obtenues par traitement de données. Cette technique permet d'analyser une couche superficielle d'environ 10 nm maximum. Il est possible d'analyser des couches en profondeur en creusant l'échantillon grâce à une ablation par canon d'argon. Ablater les couches puis les analyser a permis d'effectuer des profils en profondeur. Les analyses XPS ont été effectuées pour une part à l'Institut Lavoisier à Versailles grâce à la participation de Damien Aureau et Arnaud Etcheberry, et d'autre part à l'UCCS (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide – Université Lille1) avec la participation d'Arnaud Beaurain.

(a) *Energie de liaison*

Les échantillons étudiés sont des substrats de silicium recouverts d'une couche d' Al_2O_3 seule ou d' Al_2O_3 encapsulée par du SiN_x . Les énergies de liaison ciblées sont surtout celles correspondant au silicium, à l'oxygène et à l'aluminium.

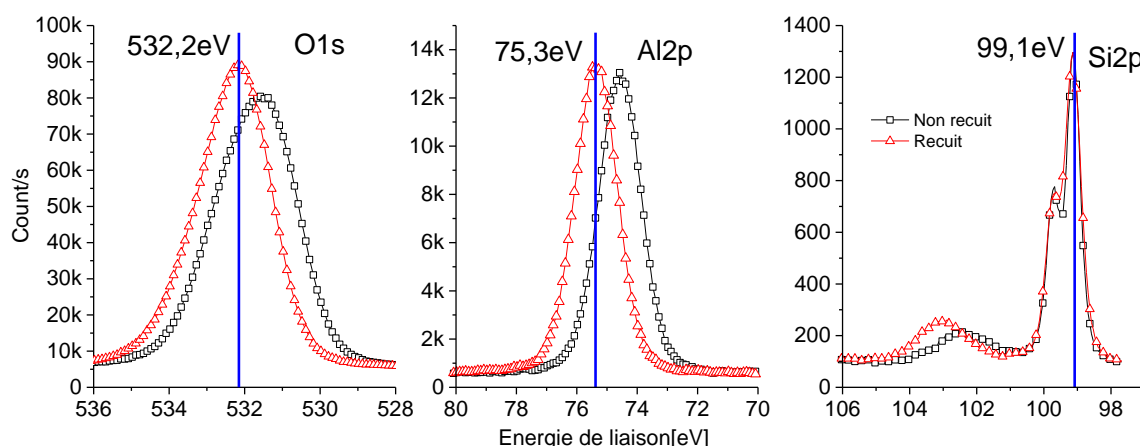


Figure 2-23 : Exemples de spectres XPS de l'oxygène, l'aluminium et du silicium avant et après recuit

(b) Interprétation des spectres XPS

La Figure 2-23 montre les spectres XPS obtenus sur un film d' Al_2O_3 déposé par PE-ALD, avant et après recuit. Différents commentaires peuvent alors être faits pour interpréter ces résultats: le pic de l'aluminium oxydé, après recuit d'activation à 450°C pendant 30 min, est légèrement décalé vers les hautes énergies par rapport au pic classique de 74,2 eV [KKJJ06] , de même pour la composante SiO_2 (autour de 102 eV) du spectre de Si2p. Ce décalage peut être observé simultanément sur le pic d'oxygène. Ces décalages en énergie sont relatifs de la création de liaisons avec d'autres éléments. Plus la différence d'électronégativité entre deux éléments va être importante, plus un décalage important pourra être observé. Dans cet exemple, il est possible de dire que l'aluminium et le silicium sont fortement oxydés après recuit puisque leurs pics sont fortement décalés vers les hautes énergies, et que la différence d'électronégativité élevée entre l'oxygène et le silicium (1,54) et l'aluminium (1,83) montre clairement un décalage sur les éléments oxydés de ces deux atomes. Il est difficile de voir l'influence de l'hydrogène sur l'aluminium car la différence d'électronégativité est faible (0,59). Il est communément admis qu'une faible différence d'électronégativité est de valeur inférieure à 0,5 et qu'une différence importante est supérieure à 1,7.

B) Analyse SIMS

Le SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire) est une technique d'analyse destructive qui permet la détection de tous les éléments du tableau périodique en les ionisant. Les profils ont été réalisés sur des échantillons de silicium recouverts d' Al_2O_3 ou de la bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$. Ce sont les mêmes échantillons que ceux utilisés pour la technique XPS afin de pouvoir relier les deux analyses. Les profils SIMS ont été faits à l'UCCS par Nicolas Nuns, ainsi qu'à l'Institut Jean Lamour par Patrice Miska.

(a) Principe de détection

Cette analyse chimique fonctionne sur le principe d'ionisation de la matière: un faisceau d'ions pulvérise l'échantillon sur une surface de 0,4 mm² et permet son profilage en épaisseur. S'il est possible grâce au SIMS de donner la présence et l'organisation des couches, il est difficile de relier la vitesse de gravure et la profondeur, ainsi que la quantité d'éléments détectés. En effet, certains éléments présents peuvent favoriser ou diminuer le rendement ionique, soit la probabilité d'ioniser un élément. Cette variation va faire varier la vitesse de gravure et la quantité d'éléments détectés. Pour cette raison, la mesure SIMS ne peut être quantitative en l'absence d'échantillon de référence.

(b) Interprétation des résultats

L'analyse SIMS ne peut dire en quelle quantité un élément est présent, mais elle peut en revanche, être utilisée pour faire une étude comparative entre plusieurs échantillons. En effet, dans le cadre de ces travaux, l'intérêt est de pouvoir comparer différents échantillons entre eux en fonction des procédés d'élaboration qu'ils avaient subis. Pour cela, il faut dans un premier temps s'assurer que ces différents échantillons possèdent une même épaisseur de couche de passivation. Ensuite durant l'analyse, à courant de faisceau d'ions identique, une vitesse de gravure identique sera obtenue et, même si elle n'est pas linéaire, elle permettra la comparaison des différents spectres. Enfin, en normalisant les profils par des éléments connus et identiques, avec par exemple le silicium du substrat, il est possible de comparer les échantillons entre eux.

IV. Conclusion du chapitre 2

La première partie de ce chapitre a été consacrée à la qualification de la passivation de surface par la mesure de la durée de vie des porteurs minoritaires. Cette technique rapide, qui a été présentée, permet de suivre l'état de la passivation au cours du procédé de fabrication, quel que soit le type d'échantillon (avec ou sans émetteur) ainsi que les équipements utilisés pour la mesurer.

Dans un deuxième temps, les mesures électriques de type C-V, couplées aux mesures à sonde de Kelvin offrent une meilleure compréhension du phénomène de passivation et de son activation, grâce aux déterminations des densités de charges effectives et de défauts d'interface. Les différentes méthodes permettant d'obtenir ces résultats ont été présentés ainsi que le logiciel d'extraction mis au point permettant d'automatiser cette extraction à partir des différents fichiers de mesure.

Grâce aux analyses chimiques à l'échelle atomique, l'étude des éléments et liaisons chimiques présents aux différents stades de la passivation, donnent des informations complémentaires permettant de relier l'évolution des paramètres électriques, macroscopiques, aux comportements microscopiques des espèces.

Armé de ces techniques de caractérisation, il est maintenant possible d'étudier, de comprendre et d'améliorer, si possible, la passivation de surface du silicium.

V. Bibliographie du chapitre 2

- [BHSK08] J. Benick, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, "High efficiency n-type Si solar cells on Al_2O_3 -passivated boron emitters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, p. 253504, Jun. 2008.
- [CaVa71] R. Castagné and A. Vapaille, "Description of the SiO_2/Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements," *Surf. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 157–193, Nov. 1971.
- [DSGS67] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow, "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 3, pp. 266–274, Mar. 1967.
- [KaSw85] D. E. Kane and R. M. Swanson, "Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method," presented at the IEEE photovoltaic specialists conference. 18, 1985, pp. 578–583.
- [Keit07] Keithley Instruments, Inc., "C- V Characterization of MOS Capacitors Using the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System." 2007.
- [KKJJ06] J. Koo, S. Kim, S. Jeon, H. Jeon, Y. Won, and Y. Kim, "Characteristics of Al_2O_3 thin films deposited using dimethylaluminum isopropoxide and trimethylaluminum precursors by the plasma-enhanced atomic-layer deposition method," 2006.
- [Mizs02] J. Mizsei, "Fermi-level pinning and passivation on the oxide-covered and bare silicon surfaces and interfaces," *Vacuum*, vol. 67, no. 1, pp. 59–67, Sep. 2002.
- [Mizs91] J. Mizsei, "Surface potential transients of ultrathin SiO_2/Si structures," *Solid-State Electron.*, vol. 34, no. 9, pp. 951–957, Sep. 1991.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [PiPr10] K. Piskorski and H. M. Przewlocki, "The methods to determine flat-band voltage V_{FB} in semiconductor of a MOS structure," in *MIPRO, 2010 Proceedings of the 33rd International Convention*, 2010, pp. 37–42.
- [RiBH13] A. Richter, J. Benick, and M. Hermle, "Boron Emitter Passivation With Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ Stacks Using ALD Al_2O_3 ," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 1, pp. 236 –245, Jan. 2013.
- [Schr06] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. New York: Wiley, 2006.
- [Term62] L. M. Terman, "An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes," *Solid-State Electron.*, vol. 5, no. 5, pp. 285–299, Sep. 1962.
- [WMBH11] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, "Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 003568 –003572.

Chapitre 3: Préparation de la surface: pré-passivation

I. Introduction du chapitre 3

Avant de considérer la couche de passivation proprement dite, il est nécessaire d'étudier les étapes préliminaires au dépôt de celle-ci à savoir la préparation du substrat avec un nettoyage chimique. Dans le cadre de l'étude de la qualité de surface, un bain chimique avant dépôt de la couche de passivation va considérablement influencer la qualité de celle-ci.

Dans ce chapitre, trois types de nettoyages sont étudiés grâce à une approche "théorique" fournie par la littérature, mais aussi par une utilisation originale des mesureurs de durée de vie effective de porteurs de charges minoritaires. L'utilisation d'équipement tel que la microscopie à sonde de Kelvin pour mesurer les charges de surface est aussi un atout pour l'étude de l'état électronique de l'échantillon juste après un nettoyage.

Le lien entre le type de nettoyage et la qualité de la passivation sera étudié expérimentalement, et des conclusions quant au type de nettoyage pour la suite de l'étude seront faites.

Cette première étude met d'ores et déjà en avant le rôle primordial d'une couche de SiO_2 d'interface entre l'oxyde d'aluminium et le silicium. Des premières pistes sur son origine et son rôle dans la passivation, basés sur la littérature, seront donnés et permettront d'expliquer le choix du procédé incluant uniquement un nettoyage puis un dépôt ALD pour la passivation de surface du silicium.

II. Les nettoyages étudiés

A) Influence du nettoyage

Lors de l'étude de la passivation de surface, une des premières étapes à prendre en compte est le nettoyage des plaquettes, car il intervient au tout début du processus de correction des états de surface. En effet, le choix de la technique de nettoyage va conditionner la capacité de la couche de passivation à donner pleinement son potentiel de correction des défauts de surface [PJRL12]. L'optimisation d'une technique de passivation ne peut alors s'envisager que par l'intégration du processus de nettoyage. Lors du procédé de passivation du silicium de type p par Al_2O_3 , une couche d'oxyde de silicium entre le silicium et l'alumine est invariablement observée [WVZK11]. C'est pourquoi l'étude de la passivation par Al_2O_3 inclut nécessairement l'impact de cette couche de SiO_2 à l'interface. La nature de cette couche de SiO_2 est très influencée par la technique de nettoyage appliquée [BEMK11]. Plusieurs études ont montré que cette couche de SiO_2 , quelle que soit la technique de dépôt de la couche d' Al_2O_3 (chimique [BEMK11], thermique [WMBH11] ou plasma [TDVB14]), pouvait amener un excédent de charges positives à l'interface avec le silicium, venant contrebalancer les charges négatives de l' Al_2O_3 , réduisant voire annulant la passivation par effet de champ.

B) Les chimies

Trois procédés de nettoyage (Tableau 3-1), susceptibles d'être utilisés pour la préparation de substrats précurseurs de cellules, ont été testés ici. Tout d'abord un nettoyage standard de la microélectronique appelé nettoyage « piranha », puis deux nettoyages plus simples à mettre en œuvre industriellement, à savoir un mélange d'acide fluorhydrique (HF) à 2% et d'acide chlorhydrique (HCl) à 1%, et un simple bain HF (5%). Ces nettoyages permettent de retirer tout oxyde natif du substrat et laisse une surface de silicium "nu", hydrophobe. Après le bain, les échantillons sont séchés grâce à un flux d'azote.

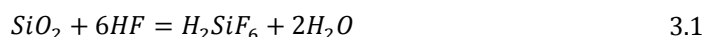
	Nettoyage HF	Nettoyage HF/HCl	Nettoyage "Piranha"
Procédés de nettoyage	HF (5%)	HF (2%)/HCl (1%)	1. HF (5%) 2. H ₂ O ₂ (15%) – H ₂ SO ₄ (40%) 3. HF (5%)
	Séchage pistolet N ₂	Séchage pistolet N ₂	Séchage pistolet N ₂

Tableau 3-1: Chimies de nettoyage utilisées

III. Passivation de surface par les liaisons hydrogène

A) Principe

La désoxydation des substrats de silicium engendre une passivation de surface par les liaisons H et O-H, dont les éléments sont fournis par l'eau et l'acide. En effet, lors du bain dans une solution d'acide fluorhydrique, la réaction suivante a lieu :



Cette réaction engendre le retrait de la couche de SiO₂ natif. Immédiatement après, les atomes d'hydrogène viennent combler les liaisons pendantes des atomes de silicium en surface. Il en résulte une diminution des défauts de surface du silicium [AHRRO0]. Plusieurs types de liaisons entre le silicium et l'hydrogène sont possibles. Celles-ci dépendent de l'énergie disponible lors de la réaction chimique ainsi que de l'orientation cristalline du substrat silicium [Nort91]. A température ambiante, sur silicium orienté 100, le type de liaison observé est celui de la Figure 3-1.

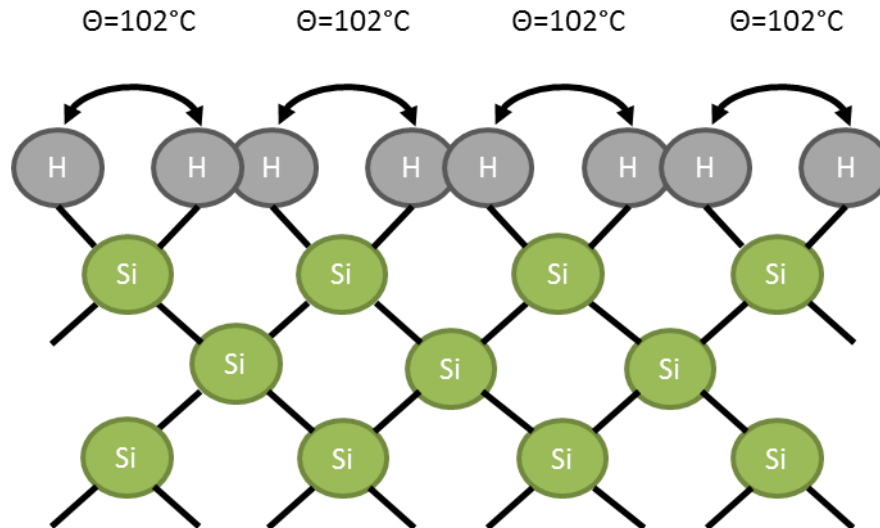
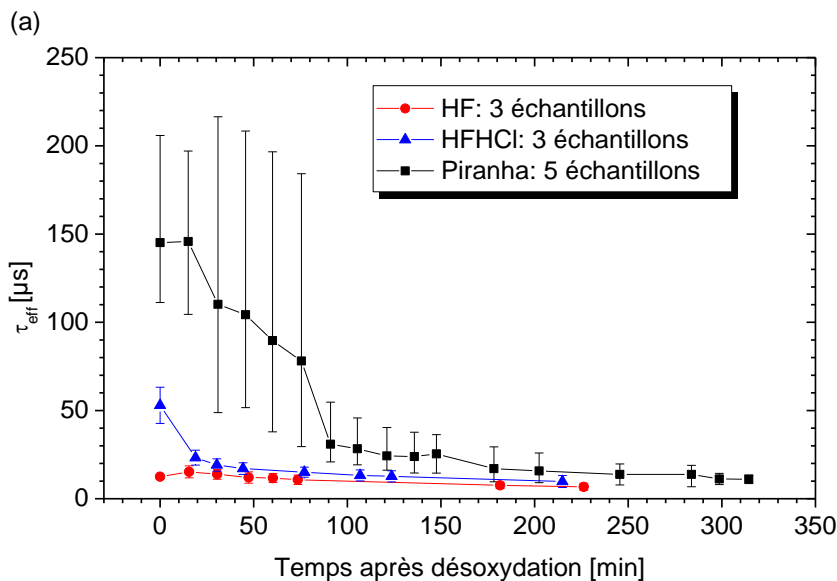


Figure 3-1 : Liaison Si-H possible à température ambiante [Nort91]

B) Evolution de la passivation

(a) Mesures Sinton

Une utilisation originale du mesureur de durée de vie (*Sinton Instrument Lifetime Tester WCT120*) a permis d'évaluer la qualité d'un nettoyage avant passivation par ALD. Ce nettoyage corrige temporairement une partie des défauts de surface comme vu précédemment. Les échantillons sont conservés à l'air ambiant de la salle blanche, ce qui permet d'obtenir l'évolution de la passivation de surface en mesurant régulièrement la durée de vie des porteurs de charge. Cette technique a été employée sur les deux types de matériaux étudiés ici, à savoir sur un substrat de type P (1-5 $\Omega\cdot\text{cm}$) et sur un émetteur dopé bore (65 Ω/\square), les résultats en sont donnés Figure 3-2 a) et b), respectivement.



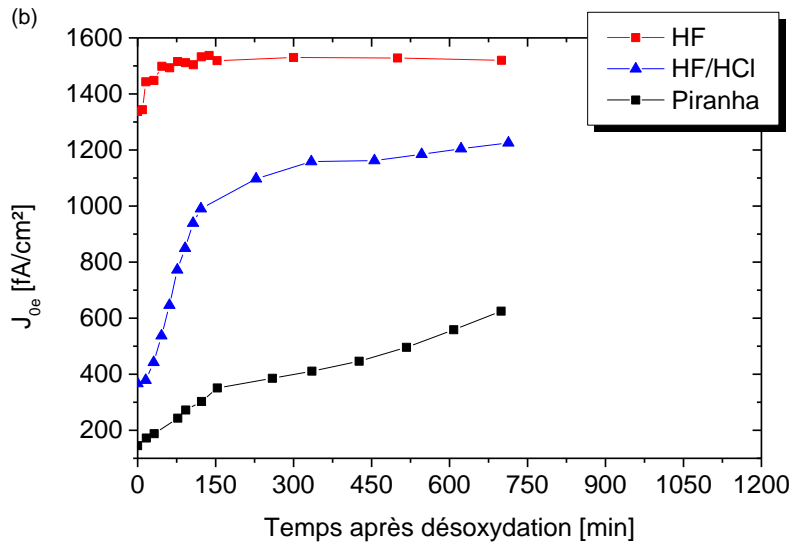


Figure 3-2 : Evolution de la passivation de surface observée (a) sur silicium type p via la durée de vie des porteurs minoritaires et (b) sur émetteur bore via la densité de courant d'émetteur en fonction du procédé de nettoyage appliqué et du temps pendant lequel les échantillons sont laissés sous à l'air libre après nettoyage

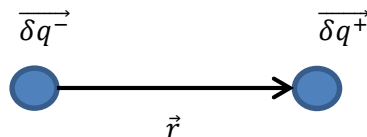
Sur les deux types de substrat, le nettoyage "Piranha" apporte initialement la meilleure qualité de passivation de surface en termes de valeur (grande durée de vie des porteurs minoritaires et faible densité de courant d'émetteur). La qualité de la passivation diminue ensuite et est liée à la croissance de l'oxyde natif au fur et à mesure que les liaisons Si-H, Si-O-H, Si-Cl sont détruites [Burr08]. Cette durée de ré-oxydation est plus longue dans le cas du nettoyage "Piranha" et peut être liée à une meilleure tenue des hydrogènes sur le silicium ayant subi un nettoyage plus poussé. De même la passivation par les atomes de chlore semble mettre plus de temps à se briser. Une plus grande dispersion des mesures a néanmoins été observée sur le matériau de type P.

(b) Mesures Kelvin probe

Puisque les nettoyages créent une très fine couche de passivation en surface du silicium, une mesure de Kelvin probe devrait pouvoir permettre de mesurer la polarisation engendrée par cette fine couche. En effet, les atomes qui viennent combler les liaisons pendantes agissent comme des dipôles.

Soit le dipôle \vec{p} défini par :

$$\vec{p} = \delta q \cdot \vec{r}$$



Chaque élément de charge est un atome avec une certaine électronégativité. La charge apportée par chacun de ces dipôles va dépendre non seulement de la différence d'électronégativité entre les deux éléments, mais aussi de l'angle de la liaison. En effet, seule la composante orthogonale à la surface du silicium contribuera à un effet de champ en surface de celui-ci. Cet angle dépend du type de liaison mais aussi de l'orientation du silicium.

Afin de relier ces moments dipolaires à une charge de surface, Il est possible de définir grâce au modèle de Helmholtz (Figure 3-3) une capacité telle que :

$$C_H = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{x_H} \quad 3.2$$

avec, ε_0 la permittivité du vide, ε_r celle de l'air qui est égale à 1 et x_H la distance entre les charges, correspondant au module de \vec{r} .

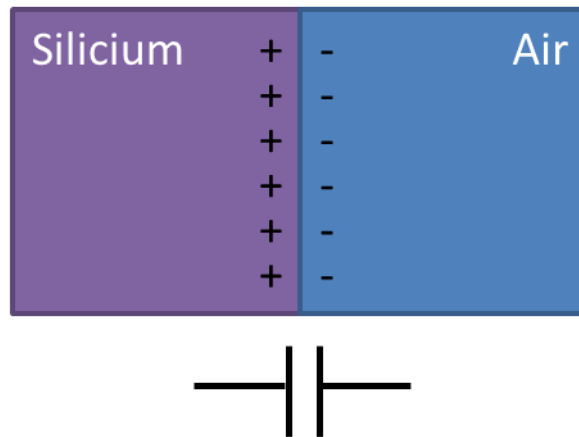


Figure 3-3 : Illustration du modèle de Helmholtz

En sommant toutes les contributions des liaisons de type Si-O-H ou Si-H, il est possible de remonter à la courbure de bande engendrée par celles-ci. Ce qui donne alors :

$$\psi_s = \frac{n_{ad}}{\varepsilon_0} \vec{p} \cdot \vec{n} \quad 3.3$$

où n_{ad} est la densité de molécules absorbées en surface, \vec{p} est le moment dipolaire selon le vecteur normal \vec{n} .

Toutefois, une valeur théorique de cette courbure de bande, serait difficile à obtenir car il faudrait connaître le nombre de liaisons passivées, le pourcentage de liaisons Si-H et Si-O-H, et définir un modèle de Helmholtz plus complexe prenant en compte d'éventuelles liaisons sous la surface. Néanmoins, il est possible d'établir le sens de variation de la courbure de bande en fonction du nombre de liaisons en surface du silicium.

Tableau 3-2 : Electronégativité, sur l'échelle de Pauling ($\chi_{max} = 4$), des éléments chimiques

Elément	Electronégativité (Pauling)
Si	1,9
O	3,44
H	2,2
F	3,98
Cl	3,16
S	2,58

La Tableau 3-2 donne tous les éléments susceptibles d'être présents et qui possèdent une électronégativité supérieure à celle du silicium. Dans ce cas, la charge résultant de n'importe quel dipôle créé en surface sera négative. En utilisant la mesure par Kelvin probe, il est alors possible de quantifier la capacité d'un nettoyage à créer des liaisons engendrant de tels dipôles négatifs en surface du silicium. En effet, une charge négative en surface du silicium instaure une courbure de bande augmentant la valeur du V_{cpd} (définie dans le Chapitre 2: II. D) d'une valeur, δ_{cpd} , proportionnelle à la valeur de cette charge (Figure 3-4 (c)).

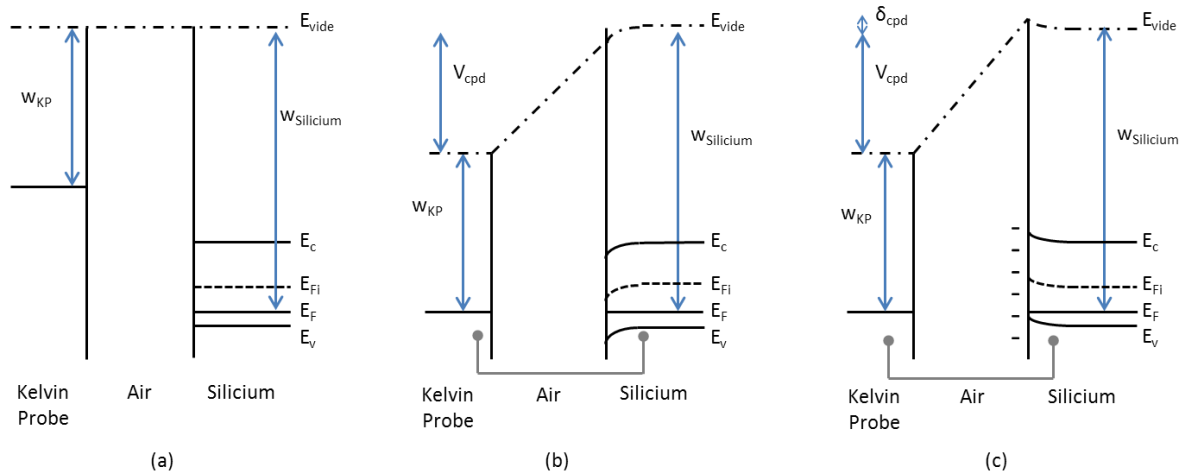


Figure 3-4 : Diagramme de bande d'un échantillon avant liaison avec la Kelvin probe (a), puis en liaison avec la Kelvin probe sans charges de surface (b), et avec une charge de surface négative (c)

La courbure de bande maximale peut être établie théoriquement en calculant la position du niveau de Fermi du silicium. Les échantillons sans émetteur utilisés ont un dopage de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La différence de potentiel entre le niveau de Fermi et le niveau de valence est alors de 0,23 V, ce qui correspond au maximum de courbure de bande vers le haut.

Les résultats de mesures, présentés en Figure 3-5, montrent que la différence de potentiel entre la sonde et l'échantillon ($V_{cpd} + \delta_{cpd}$) varie en fonction du nettoyage, et que la variation totale entre le minimum et le maximum mesuré est de 0,12 V. En prenant en compte que le cas sans charge est

impossible à obtenir et que 0,12 V est inférieur à 0,23 V cela reste cohérent avec la théorie. La charge générée par le procédé Piranha induit une courbure de bande ainsi qu'un effet de champ plus important, ce qui provoque une amélioration de la passivation. Ceci est confirmé par les mesures de durée de vie (Figure 3-2 (a)). Dans le cas du mélange HF/HCl, l'origine d'une V_{cpd} plus grande que celle obtenue avec HF seul peut provenir de liaisons type Si-Cl où l'électronégativité du chlore est plus élevée que celle de l'hydrogène. En ce qui concerne le mélange Piranha, l'oxydation chimique du silicium lors du bain dans le mélange H_2O_2 - H_2SO_4 , puis le retrait de la couche oxydée par HF, doit favoriser les liaisons pendantes en surface. Ces liaisons créent alors plus facilement des dipôles de type Si-H ou Si-O-H.

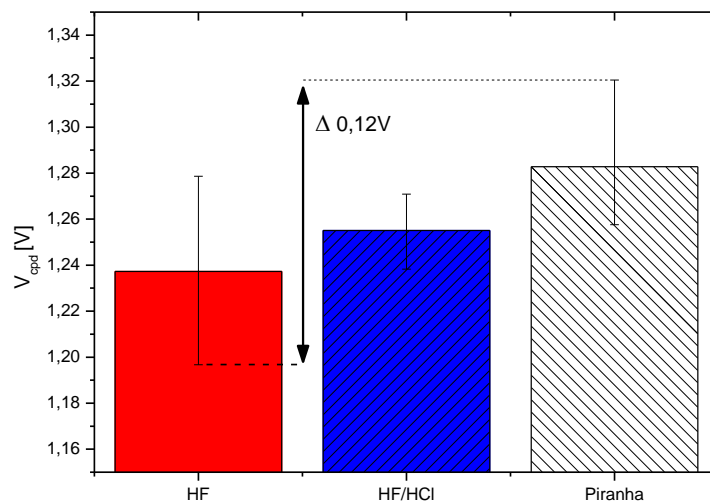


Figure 3-5 : Mesures du potentiel de surface par Kelvin probe en fonction du procédé de nettoyage. Échantillons mis sous vide dans les 5 min suivant le nettoyage.

IV. Nettoyage en fonction du dopage

L'idée initiale de cette étude est d'établir un lien entre le nettoyage et la qualité de passivation finale. Afin de rester sur une mise en œuvre industrielle facile, le choix a été fait de n'étudier que les deux méthodes les plus simples pour obtenir le SiO_2 : i) un nettoyage qui générera un SiO_2 pendant le dépôt de l' Al_2O_3 et ii) une oxydation naturelle de l'échantillon.

A) Protocole expérimental

Deux types d'échantillons ont été étudiés. D'une part des substrats silicium type-p croissance Cz avec un polissage mécanique double face de résistance 1-5 Ω cm et d'épaisseur 200 μ m, d'autre part des wafers texturés type n 1-5 Ω cm avec émetteur dopé bore 60 Ω / \square sur chaque face. 6 échantillons ont d'abord subi un nettoyage parmi les trois étudiés. Ensuite, la moitié d'entre eux est laissée à l'air ambiant de la salle blanche pendant au moins 5 h avant dépôt (échantillons notifiés comme "procédé + Att" sur les Figure 3-7 et Figure 3-8). En effet, l'étude présentée ci-dessus au paragraphe Chapitre 3: III. B) montre que 5 h permettent d'obtenir une dégradation significative de la passivation par les liaisons H. L'autre moitié des wafers est directement mise sous vide dans le bâti pour dépôt d' Al_2O_3 par ALD. Après dépôt, les échantillons subissent le recuit d'activation puis, pour les wafers de type p,

une dégradation sous simulateur solaire est nécessaire afin de ne pas fausser les résultats par l'effet de la LID. Le protocole est résumé sur la Figure 3-6. Pour les wafers de type p, un échantillon a subi une passivation directement à la sortie de la boîte de stockage (donc sans aucun nettoyage) pour comparaison.

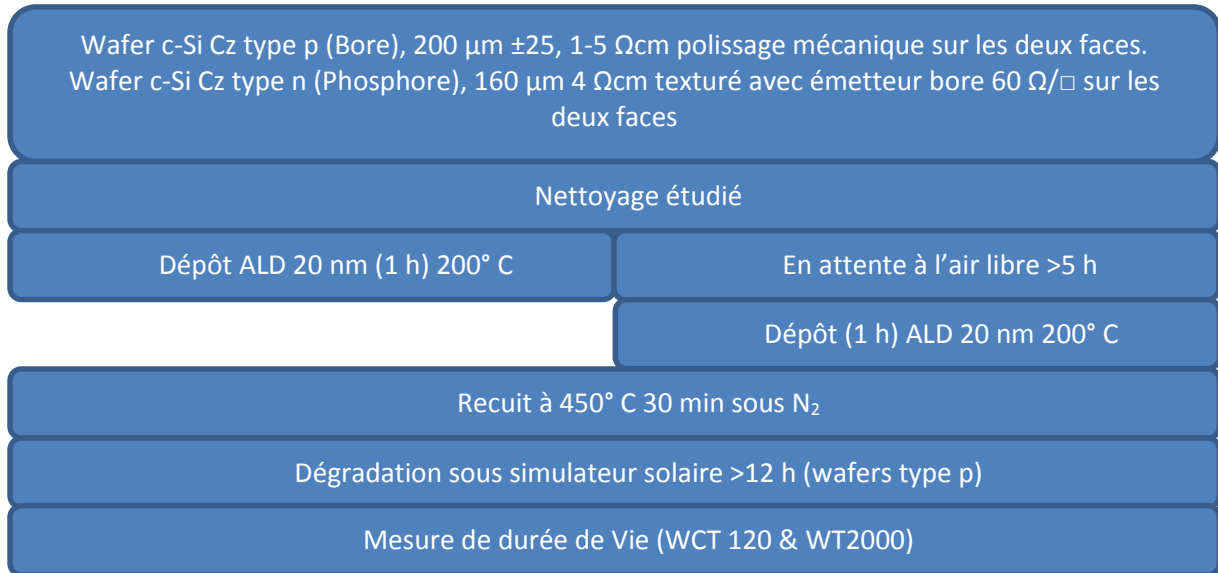


Figure 3-6 : Protocole de passivation utilisé pour l'étude de l'impact du nettoyage

B) Résultats

Les échantillons sont caractérisés par le mesureur de durée de vie Sinton. Dans le cas des échantillons avec émetteur, la caractérisation de la passivation se fait avec les valeurs de tension de circuit ouvert implicite, V_{oc} implicite, et de courant de saturation d'émetteur, J_{0e} , en Figure 3-7.

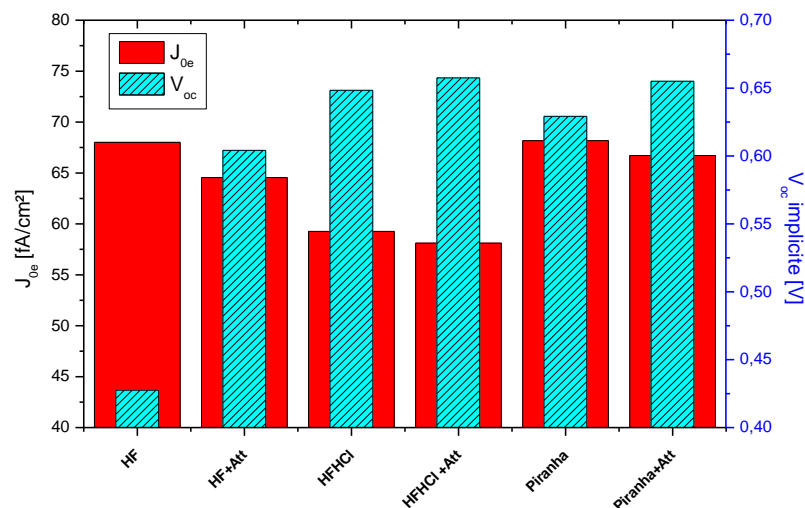


Figure 3-7 : Influence de la chimie de préparation pour la passivation d'échantillons sur émetteur dopé bore

De même, les wafers de type p, ont été caractérisés par l'équipement Sinton, mais il a aussi été possible de réaliser des cartographies de passivation sur l'équipement WT2000 de Semilab. Celui-ci permet notamment de ne pas prendre en compte les effets de bord, en retirant de la cartographie, un anneau de 5 mm de largeur tout autour du wafer. Les résultats sont résumés sur la Figure 3-8.

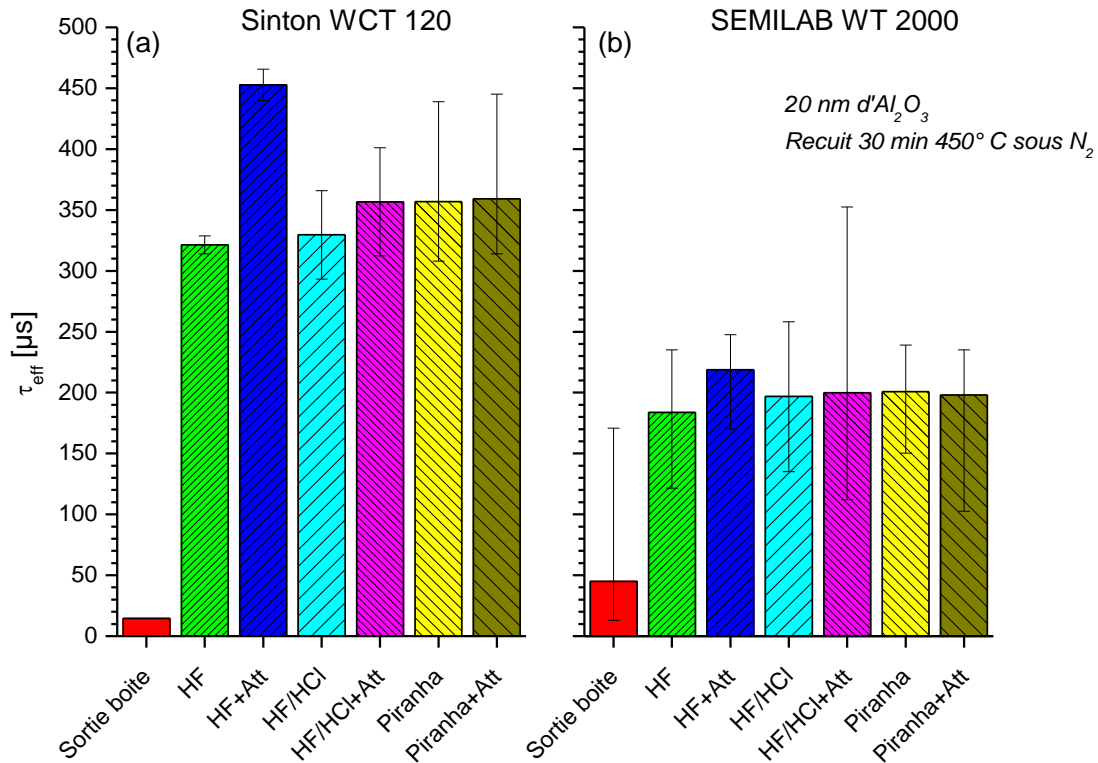


Figure 3-8 : Influence du nettoyage sur la qualité de la passivation de surface avec l'équipement Sinton WCT120 mesurée à $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (a) et avec Semilab WT2000 (b). Les barres d'erreurs représentent les maximums et minimums obtenus sur plusieurs échantillons.

C) Bilan

En observant les résultats obtenus sur l'échantillon passivé directement après sa sortie de boîte, il apparaît clairement qu'il est essentiel de faire un traitement chimique sur l'échantillon afin de le préparer à recevoir la couche de passivation. A l'issue du nettoyage seul (Figure 3-2), le mélange piranha présente la meilleure qualité de passivation quel que soit le type d'échantillon. Cette tendance est conservée, pour les échantillons sans émetteur (Figure 3-8), lorsque le processus de passivation de surface est terminé. En effet, dans le cas où un oxyde natif n'a pas eu le temps de se former (procédés HF, HF/HCl et Piranha), le prétraitement Piranha, engendre les meilleurs résultats finaux avec, néanmoins, un différentiel sur les résultats moindre que celui observé à l'issue du seul nettoyage. Cependant, dans le cas de la croissance d'un oxyde natif avant le dépôt (procédés HF+Att, HF/HCl+Att et Piranha+Att), la tendance est globalement inversée. De plus, pour chaque type de nettoyage, laisser un temps suffisant pour l'oxydation avant le dépôt de l'oxyde d'aluminium permet d'améliorer la qualité de la passivation de surface (sauf effectivement pour le nettoyage piranha).

Il ressort alors que le meilleur prétraitement possible pour un échantillon sans émetteur est un simple nettoyage HF avec croissance d'oxyde natif. Pour les échantillons avec émetteur, le nettoyage

HF/HCl avec croissance d'oxyde natif permet d'obtenir les meilleurs paramètres de passivation. Ces résultats obtenus après passivation ne suivent donc pas ceux obtenus juste après nettoyage (Figure 3-2) où le meilleur comportement était obtenu avec le nettoyage Piranha.

Pour les échantillons de type p, le nettoyage piranha semble favoriser le nombre de liaisons hydrogène en surface. Ceux-ci se retrouveraient alors piégés lors du dépôt Al_2O_3 , et contribueraient à la diminution des défauts d'interface lors du recuit d'activation. Seulement, ceci empêcherait la bonne croissance du SiO_2 d'interface, limitant alors la présence de charges fixes négatives. Lorsqu'un oxyde croît naturellement, celui-ci engendre la présence de charges améliorant la passivation de surface. Finalement, la présence de cet oxyde natif permet une meilleure passivation comparée à celle obtenue par un SiO_2 uniquement créé lors du dépôt ALD.

Le SiO_2 induit lors du dépôt ALD se crée lors des impulsions d'injection du TMA ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$). De plus, lors du dépôt, l'atmosphère est saturée en argon et en oxygène, lesquels sont excités lors du second cycle où le plasma est allumé. Pour comprendre l'impact des plasmas lors des premiers cycles ALD, une expérience, récapitulée sur la Figure 3-9, présente les résultats de durée de vie pour des échantillons ayant subi un prétraitement de différents plasmas avant le dépôt ALD. Il apparaît que ces plasmas induisent une détérioration de la surface du silicium, qui ne sont pas compensés par le SiO_2 , ni par les hydrogènes lors du recuit d'activation.

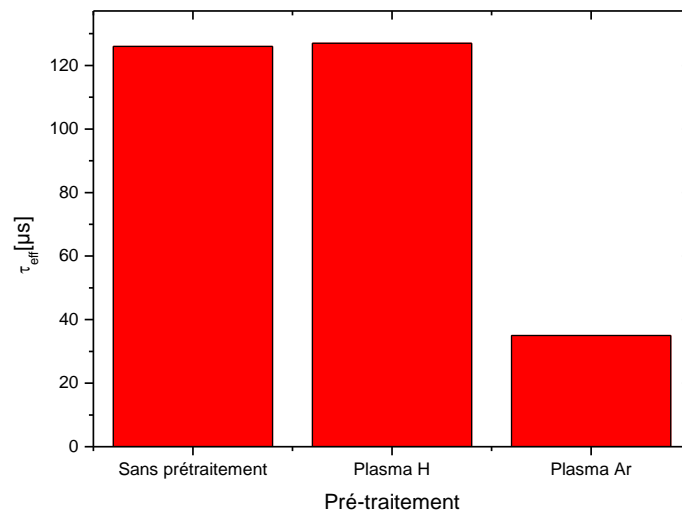


Figure 3-9 : Impact de différents plasmas de 30 s à 50 W avant dépôt de 10 nm d' Al_2O_3

Le SiO_2 natif permet quant à lui une croissance immédiate de l' Al_2O_3 , comme expliqué dans le Chapitre 3: V. A). Il protégerait de la même façon, la surface du silicium tout en étant suffisamment fin pour permettre l'apparition des charges négatives à l'interface $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Pour le cas des échantillons avec émetteur, la présence de chlore améliore la passivation.

V. Intérêt d'un oxyde natif

A) Impact sur le retard à la nucléation

Lors du nettoyage, la couche d'oxyde natif est retirée. Il reste en surface du silicium des liaisons hydrogène. L'impact de ces liaisons sur la croissance de l'oxyde d'aluminium par technique ALD a fait l'objet de nombreuses études. En effet, la croissance par couche atomique est fortement impactée par l'état de surface de l'échantillon. W. Tsai et al. [TCNC03] montre qu'un substrat arborant des liaisons hydrogène en surface présente un retard à la nucléation de l' Al_2O_3 (Figure 3-10). De même, M.L. Green et al. [GHBW02] observe ce même phénomène de retard de croissance de l'oxyde d'hafnium lors des premiers cycles ALD.

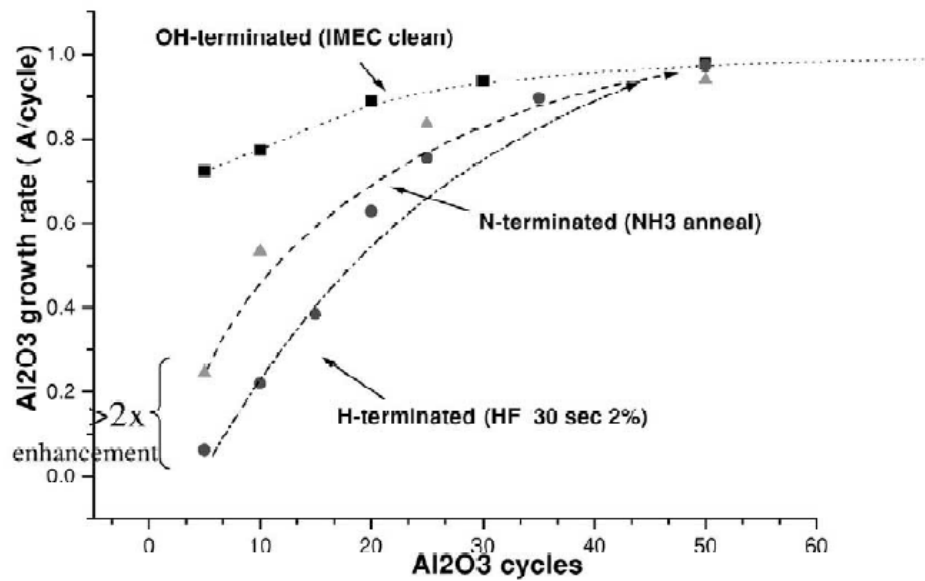


Figure 3-10 : Impact de l'état de surface initial du Si sur la dynamique de croissance d' Al_2O_3 par ALD [TCNC03]

Ce retard n'a pas lieu si un oxyde est déjà présent lors du début des cycles ALD [TCNC03]. Le retard à la nucléation est compensé après plusieurs cycles ALD, lorsqu'une fine couche de SiO_2 a réussi à se former permettant la bonne croissance de l'oxyde d'aluminium. Une analyse XPS (Figure 3-11) effectuée sur un échantillon composé d'un dépôt ALD de 50 cycles d' Al_2O_3 après nettoyage HF (sans recuit d'activation) a permis de mettre en évidence la présence d'une couche de SiO_2 .

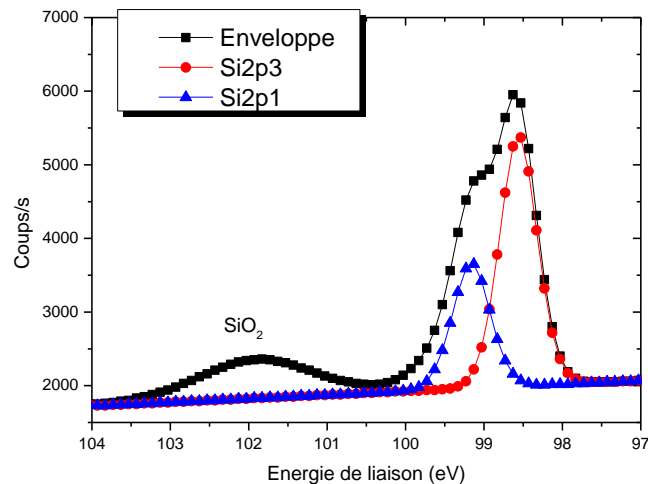


Figure 3-11 : Analyse XPS avec décomposition de l'enveloppe du silicium, sur 50 cycles d' Al_2O_3 déposés par ALD et sans recuit d'activation. Le pic à 102eV est caractéristique d'un silicium oxydé.

Comme la mesure XPS est quantitative, il est possible d'estimer l'épaisseur des couches analysées en supposant connues les caractéristiques physiques de la couche, telle que la densité volumique et l'indice optique. Pour 50 cycles de dépôt ALD, une couche d'alumine de 7 nm est obtenue avec une couche d'oxyde de silicium à l'interface d'environ 1,5 nm. Toutefois, ces valeurs étant très fortement liées à la nature des couches, des mesures complémentaires seraient nécessaires pour les valider. Elles permettent toutefois d'estimer les épaisseurs mises en jeu. Comme mesures complémentaires, il est possible d'utiliser une image HR-TEM (microscope électronique à transmission de haute résolution). Dans la littérature, la fine couche d'oxyde de silicium à l'interface est systématiquement observée et mesurée, d'après des images HR-TEM, entre 1 et 2 nm, indépendamment de l'épaisseur d' Al_2O_3 .

La présence de ce SiO_2 d'interface serait la raison de la présence de charges fixes négatives entre le SiO_2 et l' Al_2O_3 . De plus, l'oxyde de silicium étant une passivation naturelle pour le silicium, elle permet de diminuer significativement la densité de défauts d'interface.

B) Rôle du SiO_2 d'interface d'après la littérature

L'étude du rôle du SiO_2 d'interface sur l'apparition des charges effectives mesurées dans la structure $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a montré que la présence de charges est due aux imperfections des interfaces. Aussi la transition Si/SiO_2 induit des charges positives sur silicium de type p et la transition $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des charges négatives. L'explication la plus plausible quant à la présence de ces charges est liée aux oxygènes interstitiels et aux aluminiums vacants. En effet, ceux-ci génèrent des défauts stables chargés négativement sous le niveau de Fermi de la structure $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Afin de déterminer la répartition des charges à travers cette structure ainsi que l'impact du type de SiO_2 sur leur quantité, plusieurs études ont été menées. Il a tout d'abord été constaté par G. Dingemans et al. [DTVS11] qu'en faisant varier l'épaisseur de SiO_2 , obtenue par ALD avant croissance de l' Al_2O_3 , que la densité de charges effectives mesurée diminuait et que celles-ci changeaient même de polarisation, passant de négatives à positives lorsque l'épaisseur de SiO_2 dépassait les 5nm. Ce phénomène a été approfondi et développé par N. M. Terlinden et al. [TDVB14]. La densité de charges effectives est donnée comme la somme de trois types de densité de charges :

$$Q_{eff} = Q_{SiO_2} + Q_{Al_2O_3} + Q_{is} \quad 3.4$$

Avec Q_{SiO_2} et $Q_{Al_2O_3}$ les densités de charges dans les couches d'oxyde de silicium et d'aluminium. Q_{is} est la densité de charges piégées, de type donneur ou accepteur, dans les défauts d'interface Si/SiO₂. Un modèle d'évolution des charges est proposé Figure 3-12, expliquant que les charges négatives proviennent d'électrons fournis par le silicium, captés par effet tunnel à l'interface SiO₂/Al₂O₃. Cet effet diminue alors exponentiellement avec l'augmentation de l'épaisseur de SiO₂ et dépend aussi du type de substrat silicium utilisé.

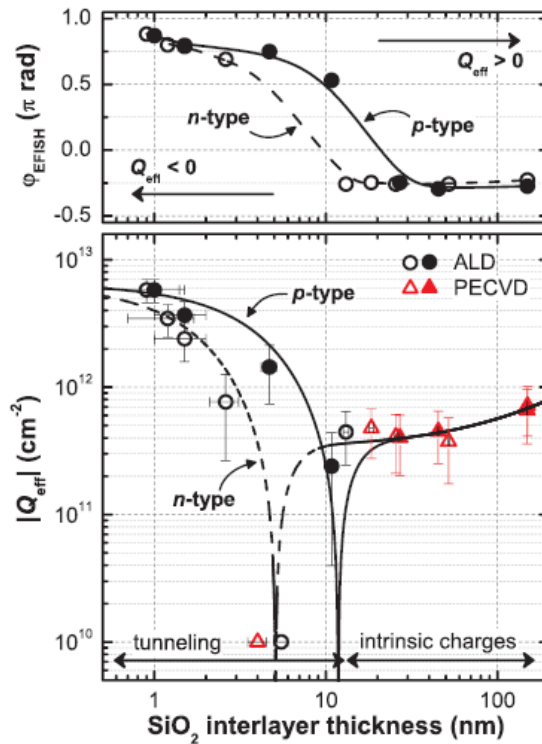


Figure 3-12 : Modèle proposé par N.M. Terlinden et al. [TDVB14]

Ensuite, la diminution continue des charges négatives évolue jusqu'à l'inversion de signe (illustrée par le graphique supérieur de la Figure 3-12); elle est due aux charges fixes positives intrinsèques se situant dans le SiO₂. Dans cette phase, la quantité de charges est alors liée à la technique de dépôt utilisée. Il est clair qu'ici, un dépôt par PECVD génère beaucoup plus de charges positives au sein de l'oxyde de silicium qu'un oxyde d'origine ALD (pas de charges mesurables dans la partie des charges intrinsèques). La contribution des Q_{is} est supposée négligeable car les défauts générant ces charges sont fortement diminués par les hydrogènes lors du recuit post dépôt.

Cette étude montre clairement, que non seulement la couche d'interface de SiO₂ est nécessaire à l'obtention de charges négatives pour la passivation par effet de champ, mais que son épaisseur doit aussi être judicieusement choisie et contrôlée afin de ne pas obtenir l'effet inverse de celui recherché. Ces résultats seront comparés à l'étude de la passivation par Al₂O₃ dans les chapitres suivants.

C) Pourquoi pas un SiO₂ obtenu par d'autres techniques ?

Plusieurs types de SiO₂ ont déjà été étudiés dans la littérature afin de savoir si l'un d'eux serait particulièrement favorable à la passivation de surface. A savoir, permettre à la fois une réduction importante des défauts d'interfaces, mais aussi d'avoir et de conserver une densité de charges négatives suffisamment importante à l'interface SiO₂/Al₂O₃. Comme plusieurs études le montrent [WMBH11][DTVS11][TDVB14][DiSK11], la présence d'un SiO₂ d'épaisseur supérieure à 5 nm engendre une réduction significative des charges effectives négatives. Il sera vu plus tard, qu'un autre paramètre important, est la capacité de la couche de SiO₂ à permettre la diffusion des hydrogènes vers l'interface Si/SiO₂ afin de diminuer les défauts d'interface.

En résumé, le dépôt d'un SiO₂ avec une autre méthode requiert que celle-ci soit suffisamment précise pour ne pas dépasser une épaisseur déposée de l'ordre de 5 nm, permettant l'effet tunnel des électrons sans générer trop de charges positives. Ces contraintes permettent d'éliminer la plupart des techniques de croissance ou de dépôt de SiO₂ connues, comme les techniques d'oxydation thermique par voie humide ou sèche qui ne sont pas suffisamment contrôlables à ces épaisseurs. Les dépôts PECVD quant à eux, génèrent trop de charges positives. Il reste donc l'obtention de SiO₂ par ALD, par voie chimique ou encore par oxydation naturelle. Les deux dernières méthodes ont l'avantage d'être auto-limitantes et ne créent une épaisseur d'oxyde que de 6 Å maximum.

Bordihn et al. [BEMK11], après avoir essayé différents types d'oxydation chimique, montrent que la meilleure préparation reste une simple désoxydation HF juste avant le dépôt. Comme évoqué précédemment, cette préparation engendre l'apparition d'un SiO₂ induit lors du dépôt ALD.

VI. Conclusion du chapitre 3

Le nettoyage pré-dépôt est un point clef de la passivation de surface, il conditionne l'état de l'interface avec la couche de passivation de surface déposée par la suite.

La présence d'un oxyde de silicium entre le substrat de silicium et la couche de passivation de surface d'Al₂O₃ est inévitable, mais elle est surtout indispensable pour obtenir une passivation de surface de qualité. Cependant, elle peut, si elle est mal contrôlée, détériorer la qualité de la passivation. Une couche de SiO₂ d'épaisseur inférieure à 5 nm et contenant peu de charges positives est un atout à la passivation. Aussi, sa croissance naturelle avant dépôt est une option peu coûteuse et efficace, car celle-ci ne dépasse pas 1nm et ne génère pas trop de charges positives.

Un simple nettoyage HF pour un silicium non dopé et un nettoyage HF (2%)/HCl (1%) pour une surface d'émetteur dopée bore ont permis d'obtenir les meilleures valeurs de passivation après croissance naturelle du SiO₂. Il a été établi que suivant le nettoyage choisi, les échantillons présentent une passivation de surface temporaire par les atomes d'hydrogène ou de chlore, mais que la qualité ou la durée de ces passivations ne présentent pas de lien direct avec le résultat obtenu sur la passivation de surface finale par Al₂O₃. L'oxyde de silicium natif permet de protéger la surface de silicium des plasmas d'argon inhérents à la technique de dépôt de l'Al₂O₃ par ALD plasma, empêchant ainsi une augmentation des défauts d'interface.

VII. Bibliographie du chapitre 3

- [AHRRO0] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien, "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 73, no. 1–3, pp. 178–183, avril 2000.
- [BEMK11] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Köhn, G. Dingemans, M. M. Mandoc, J. W. Müller, and W. M. M. Kessels, "High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al_2O_3 on wet chemical grown ultra-thin SiO_2 on silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 654–659, 2011.
- [Burr08] M. Z. Burrows, *Role of Silicon Hydride Bonding Environment in Alpha-silicon:hydrogen Films for C-silicon Surface Passivation*. ProQuest, 2008.
- [DiSK11] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Excellent Si surface passivation by low temperature SiO_2 using an ultrathin Al_2O_3 capping film," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 22–24, Jan. 2011.
- [DTVS11] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Controlling the fixed charge and passivation properties of Si(100)/ Al_2O_3 interfaces using ultrathin SiO_2 interlayers synthesized by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, p. 093715, 2011.
- [GHBW02] M. L. Green, M.-Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P. I. Räisänen, D. Muller, M. Bude, and J. Grazul, "Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO_2 gate dielectric layers on chemical oxide (Si–O–H) and thermal oxide (SiO_2 or Si–O–N) underlayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, pp. 7168–7174, Nov. 2002.
- [Nort91] J. E. Northrup, "Structure of Si(100)H: Dependence on the H chemical potential," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 3, pp. 1419–1422, juillet 1991.
- [PJRL12] J. Penaud, P. Jaffrennou, A. Rothschild, and B. Lombardet, "Impact of surface preparation prior to Al_2O_3 deposition for i-PERC cells," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012, pp. 001083–001088.
- [TCNC03] W. Tsai, R. J. Carter, H. Nohira, M. Caymax, T. Conard, V. Cosnier, S. DeGendt, M. Heyns, J. Petry, O. Richard, W. Vandervorst, E. Young, C. Zhao, J. Maes, M. Tuominen, W. H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, "Surface preparation and interfacial stability of high-k dielectrics deposited by atomic layer chemical vapor deposition," *Microelectron. Eng.*, vol. 65, no. 3, pp. 259–272, Mar. 2003.
- [TDVB14] N. M. Terlinden, G. Dingemans, V. Vandalon, R. H. E. C. Bosch, and W. M. M. Kessels, "Influence of the SiO_2 interlayer thickness on the density and polarity of charges in Si/ SiO_2 / Al_2O_3 stacks as studied by optical second-harmonic generation," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 3, p. 033708, Jan. 2014.
- [WMBH11] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, "Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 003568 –003572.
- [WVZK11] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, and J. Schmidt, "Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al_2O_3 interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113701, 2011.

Chapitre 4: Optimisation de la passivation de surface par Al₂O₃ ALD

I. Introduction du chapitre 4

L'Al₂O₃ déposé par technique ALD en tant que couche de passivation de surface pour le silicium a été largement étudié au cours de la dernière décennie. Au début en tant qu'oxyde de grille pour des applications transistors CMOS, et ensuite pour les applications photovoltaïques où les études sur la passivation s'en sont emparées.

Bien qu'elle ait été largement étudiée pour les applications microélectroniques, la passivation par oxyde d'aluminium pour les applications solaires ne doit pas répondre exactement aux mêmes problématiques. Ce chapitre traite de la mise au point et de l'optimisation des paramètres de dépôt (et recuit) de la couche Al₂O₃ qui permet d'obtenir une bonne qualité de passivation de surface (même si en pratique et pour diverses raisons, c'est une bicouche d'Al₂O₃/SiN_x (qui fait l'objet du chapitre 6) qui est utilisée). Cette étude est aussi une base pour d'éventuelles encapsulations par d'autres matériaux.

Ce chapitre rapporte donc les différentes études ayant mené à la détermination des paramètres optimaux tels l'épaisseur du film, la température de dépôt, la puissance et la durée du plasma d'oxygène ainsi que la durée du recuit d'activation qui amènent les meilleures performances et qui seront aussi utilisés pour la réalisation des démonstrateurs de cellule dans les deux projets cités auparavant.

II. Dépôt ALD

A) Présentation du bâti Beneq TFS 200

La polyvalence du bâti Beneq TFS 200 (Figure 4-1) utilisé pour cette thèse, en termes de techniques de dépôt mais aussi de matériaux, en fait un parfait outil de recherche. Cet équipement possède deux réacteurs qui permettent des dépôts de type soit thermique (Th-ALD) soit plasma (PE-ALD). Ces deux procédés ALD sont expliqués plus en détail dans les paragraphes suivants.



Figure 4-1 : Bâti Beneq TFS200 (à gauche de l'image) rattaché à une boîte à gants sous atmosphère inerte.

Cet équipement de dépôt ALD possède trois sources liquides ainsi que 4 sources chaudes. De plus, ses 8 lignes de gaz permettent de générer tout un panel de plasmas, dont des plasmas d'argon, d'oxygène et d'hydrogène. La puissance du plasma, à couplage capacitif, peut aller jusqu'à 300 W. Enfin, la plage de température pour le dépôt varie entre 25°C et 500°C maximum. En pratique, il est toutefois difficile de maintenir une bonne régulation au-dessus de 400°C. Le support d'échantillon permet l'introduction de substrats de diamètre 6 pouces maximum ou de plaques de 15,6 cm de côté avec les coins arrondis de façon à rentrer dans un cercle de 6 pouces de diamètre. Ce qui permettra de réaliser le dépôt sur les différents échantillons nécessaires à l'étude de la passivation mais aussi sur les précurseurs de cellules qu'ils soient en 125 SQ (carré) ou 156 PSQ (pseudo-carré). Enfin le mode d'introduction du support dans le réacteur limite l'épaisseur des échantillons à 3 mm. Un schéma de principe sous la forme d'une vue en coupe de l'équipement est donné Figure 4-2. Pour passer d'un dépôt de type plasma à thermique, il suffit de changer le type de couvercle/réacteur. Le couvercle plasma possède une sonde radiofréquence (RF) contrairement au couvercle thermique qui ne possède rien de particulier. Le dépôt de type thermique est alors plus simple à mettre en œuvre que celui de type plasma de par la présence, pour ce dernier du dispositif RF. Pratiquement, lors des nombreuses manipulations sur les réacteurs, la connectique RF a été une source fréquente de problème.

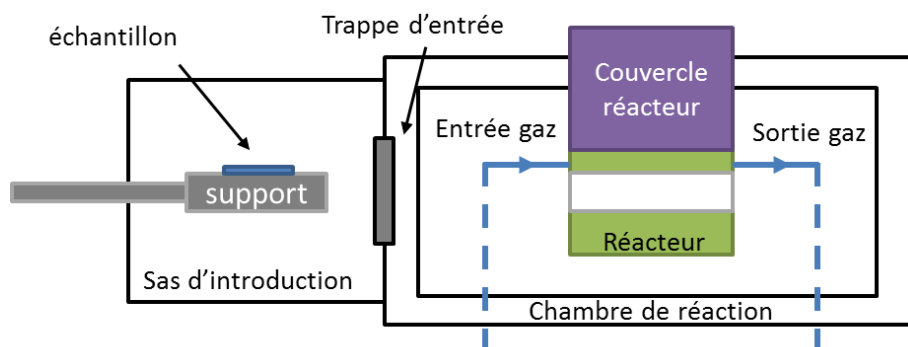


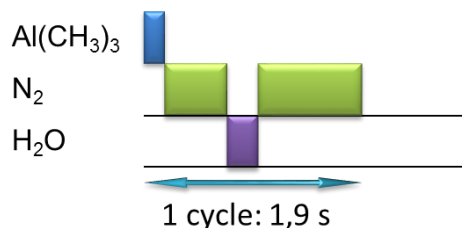
Figure 4-2 : Vue schématique du principe de fonctionnement de l'ALD TFS200

(a) Dépôts de type thermique et plasma

Dans les deux cas, le précurseur métallique est le triméthylaluminium (TMA), Al(CH₃)₃. Pour le procédé thermique, l'oxydant est apporté par l'eau (H₂O) et pour le procédé plasma par le dioxygène (O₂). Le séquençage des différentes injections dans le réacteur est présenté sur la Figure 4-3 pour les deux types de dépôt. Les données nécessaires à l'obtention d'un film de 20 nm sont mentionnées, elles correspondent à celles utilisées pour les dépôts lors de cette thèse.

20 nm Al₂O₃ Thermique

= 200 Cycles

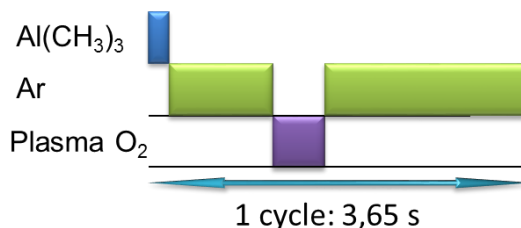


T: 300° C

Durée de la séquence: 6 min. 20 s

20 nm Al₂O₃ Plasma

= 150 Cycles



P: 300 W T: 200° C

Durée de la séquence: 9 min. 7 s

Figure 4-3 : Illustration et comparaison entre le séquençage ALD thermique et ALD plasma pour 1 cycle de dépôt. Les données représentatives pour un dépôt de 20 nm d'Al₂O₃ sont aussi données.

Un dépôt Th-ALD possède un temps de cycle plus court qu'un dépôt en PE-ALD. Cependant, un dépôt plasma présente une croissance par cycle plus grande que celle du thermique. En effet, il est observé au-delà de 20 cycles (zone linéaire cf. Chapitre 3: V. A)) une croissance de 1 Å/cycle pour le thermique et 1,3 Å/cycle pour le plasma. Même si au final, à épaisseur équivalente, le dépôt thermique est plus court, la consommation de TMA est plus faible pour le plasma. A préciser que, entre le moment où l'échantillon est introduit dans le sas et celui où celui-ci ressort avec la couche de passivation, il s'écoule environ 45 min. Cela est dû au temps de pompage et de stabilisation en température du réacteur.

La réaction chimique se produisant lors d'un dépôt Th-ALD sur wafer de silicium oxydé (a) est expliquée sur le schéma de la Figure 4-4. Tout d'abord, un premier pulse de TMA permet d'apporter l'élément aluminium qui réagit avec les atomes d'oxygène et d'hydrogène en surface du silicium (b), les éléments de réaction (méthane (CH₄) et TMA excédentaire) sont ensuite purgés par un gaz inerte, ici l'azote (c). Un pulse d'eau va remplacer les CH₃ en surface afin de créer la première couche d'Al₂O₃ (d). Finalement les hydrogènes restant sont purgés (e) et le cycle peut recommencer (f).

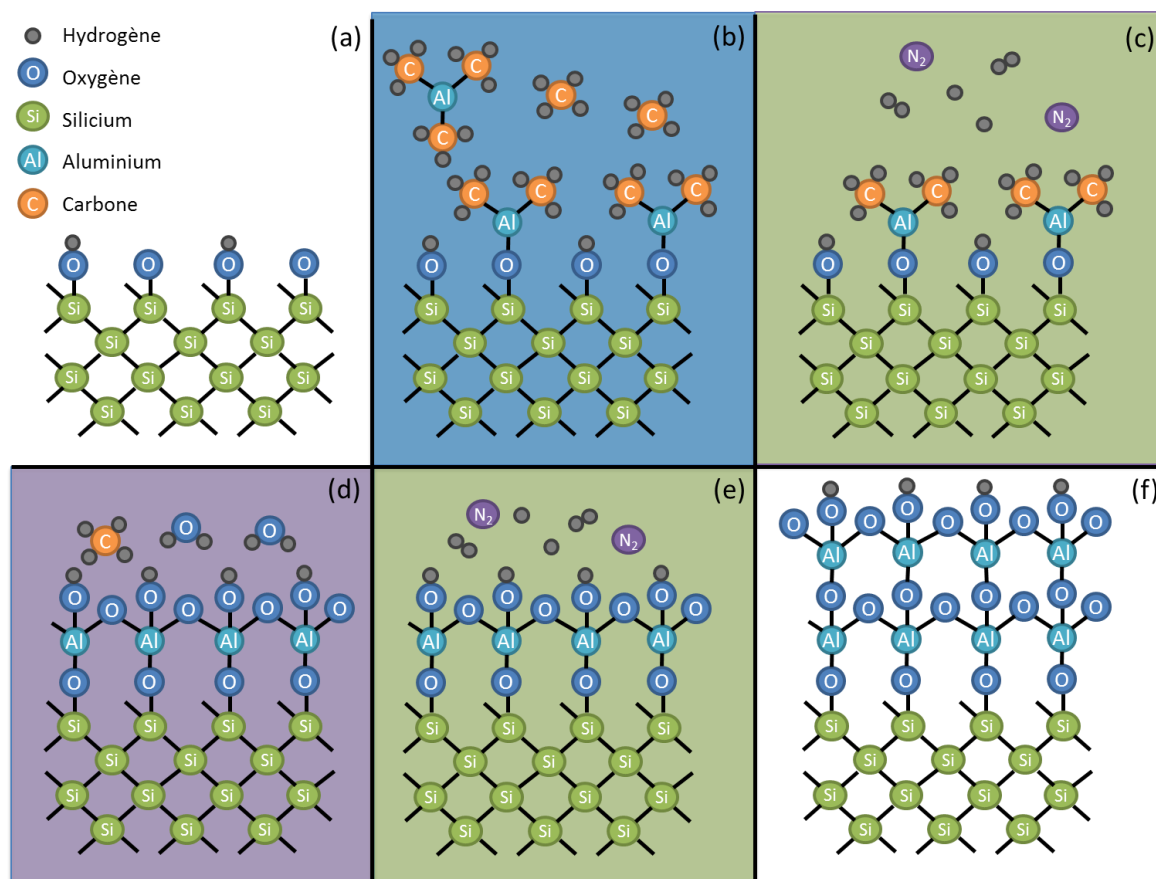


Figure 4-4 : Principe de croissance de l'Al₂O₃ avec le procédé thermique. (Pour des raisons de clarté du schéma, la liaison non complète en surface du silicium est hors du plan).

Le principe du procédé PE-ALD est similaire au thermique. La différence essentielle réside dans le précurseur d'oxygène qui est ici sous forme gazeuse, dioxygène (Figure 4-5 (d)), qui, sous l'effet du plasma aura le même effet que le pulse d'eau du procédé Th-ALD. Le plasma est généré lors du pulse O₂, à travers une grille, à l'aide de la sonde radiofréquence. Dans ce cas, l'argon est utilisé en tant que gaz inerte, car plus lourd que l'azote. En effet, lors du plasma, il a été remarqué que des atomes d'azote sont implantés dans le matériau, ce qui augmente le nombre de défauts au sein de celui-ci. Ce type d'implantation est moins présente avec de l'argon.

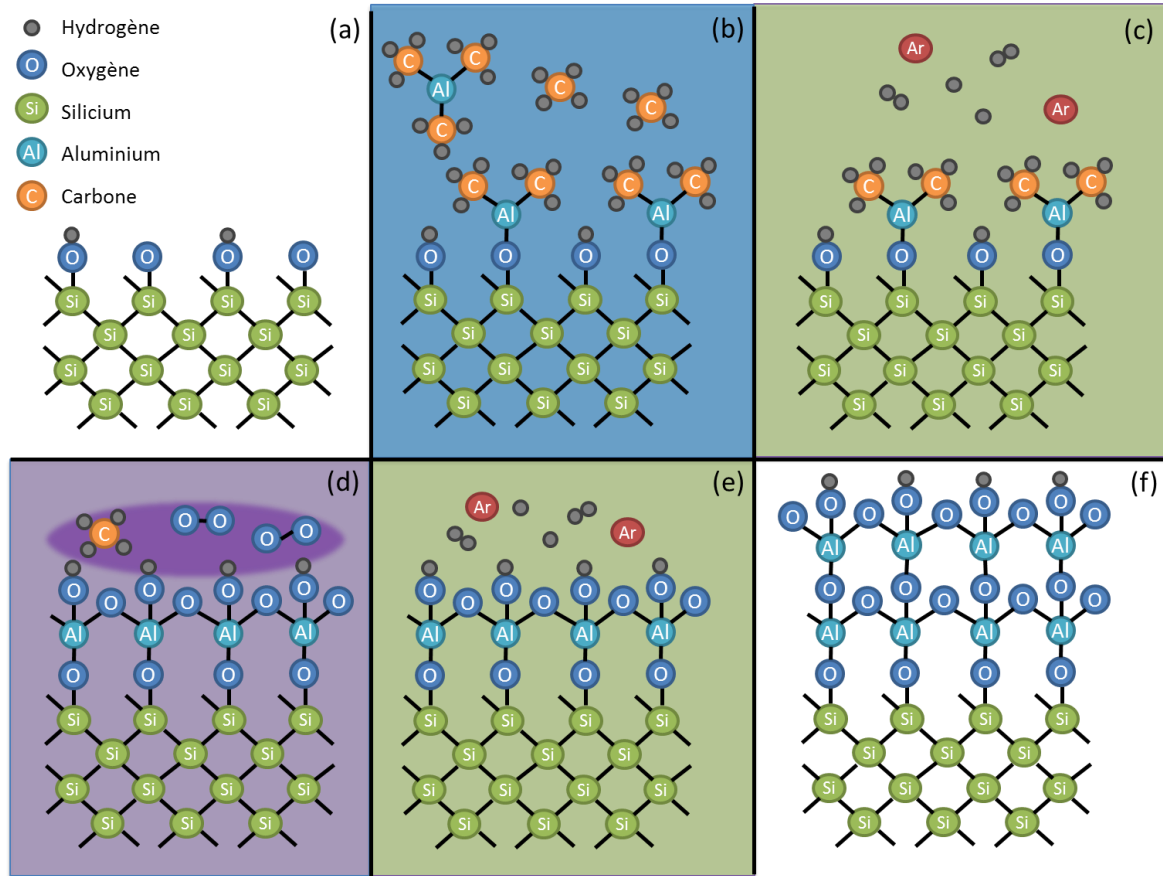


Figure 4-5 : Principe de croissance de l'Al₂O₃ avec le procédé plasma

L'extrême conformité des dépôts ALD, ainsi que sa forte capacité à tout recouvrir, peut aussi devenir un inconvénient. En effet, celui-ci génère des dépôts, qui pourraient être qualifiée de parasites, sur la face arrière des échantillons.



Thermique ALD: D ≤ 2 cm



Plasma ALD: D ≤ 5 mm

Figure 4-6 : Dépôt "parasite" en périphérie des échantillons sur la face opposée au dépôt, plus important pour Th-ALD que PE-ALD (échantillon mc-Si 125 SQ).

Ceci est d'autant plus visible dans le cas où le dépôt est réalisé sur les deux faces d'un wafer (ce dépôt double-face est réalisé sur une face puis sur l'autre par retournement du wafer dans le réacteur), une couronne d'oxyde apparaît sur l'extérieur dont l'épaisseur est le double de celle déposée au milieu de chaque face, comme illustré sur la Figure 4-6 (pour un dépôt mono-face, cette couronne n'est pas perceptible à l'œil nu). Le dépôt en Th-ALD présente une couronne 4 fois plus large qu'un dépôt PE-ALD.

Enfin, un dernier aspect du dépôt ALD Al₂O₃ est la présence de cloques dans la couche d'oxyde après un recuit post dépôt. Pour un recuit de 450°C de 30 min, les dépôts Th-ALD font apparaître des cloques dès une épaisseur de film de 30 nm. Les dépôts PE-ALD ne présentent ces bulles qu'à partir de 50 nm. La présence de ces cloques sera détaillée dans le Chapitre 6: II. C).

(b) *Choix du type de dépôt plasma*

Afin d'orienter l'étude de la passivation, il est nécessaire d'effectuer un premier choix entre l'étude de la passivation par procédé thermique ou plasma. Ce choix est établi suite à des considérations industrielles et de recherche.

Tout d'abord, l'approche industrielle impose un dépôt rapide, avec une utilisation minimum de précurseur. Si la durée de pulse TMA est la même pour les deux techniques de dépôt, le procédé thermique présente une croissance plus rapide mais avec une quantité de TMA plus importante que la technique plasma. Aussi, dans le cas du Th-ALD, la présence du dépôt "parasite" sur la face opposée au dépôt est un réel problème. En particulier, lors de la réalisation des contacts des cellules et qui nécessite manière quasi-inévitable, une modification des procédés de réalisation de ceux-ci, qu'ils soient réalisés par sérigraphie ou ablation laser. Enfin les cloques qui altèrent la qualité de la couche de passivation incitent à s'orienter vers le choix d'un oxyde d'aluminium déposé par plasma pour lequel la latitude sur les paramètres des autres procédés utilisés dans la fabrication des cellules est plus importante.

Une deuxième approche orientée recherche favorise elle-aussi un dépôt PE-ALD. Puisque le réacteur PE-ALD permet d'étudier l'impact de différents gaz sous forme plasma lors du dépôt, notamment des plasmas d'hydrogène, d'oxygène ou d'argon. Enfin, une recherche bibliographique montre que les dépôts de type plasma avec précurseur d'oxygène présentent les meilleurs résultats de passivation de surface à ce jour [DESM10][DTPP11].

III. Paramètres de dépôt

A) Les échantillons

Cette thèse a été réalisée dans le cadre des deux projets ANR mentionnés dans l'introduction générale; trois types de substrats en silicium monocristallin, de croissance Cz orienté 100, ont fait l'objet du travail. Tous ont des épaisseurs entre 160 et 250 μm . Les deux premiers sont sans texturisation avec un dopage de type p au bore et de résistivité comprise entre 1 et 5 $\Omega\cdot\text{cm}$, l'un est de qualité électronique avec un polissage mécanique (aspect miroir), l'autre est de qualité photovoltaïque (PV) avec un polissage chimique (aspect brillant, non miroir). La pureté du silicium électronique est de 99,99999999% (N8) contre 99,999% (N3) pour le silicium photovoltaïque. Le troisième type de substrat, également de qualité photovoltaïque, est de type n texturé avec émetteur type p dopé au bore et de résistance carrée de l'ordre de 60 Ω/\square . La configuration du troisième échantillon peut varier entre un échantillon symétrique ($p^+/n/p^+$) ou un échantillon précurseur de cellule (p^+/n) comme illustré sur la Figure 4-7.

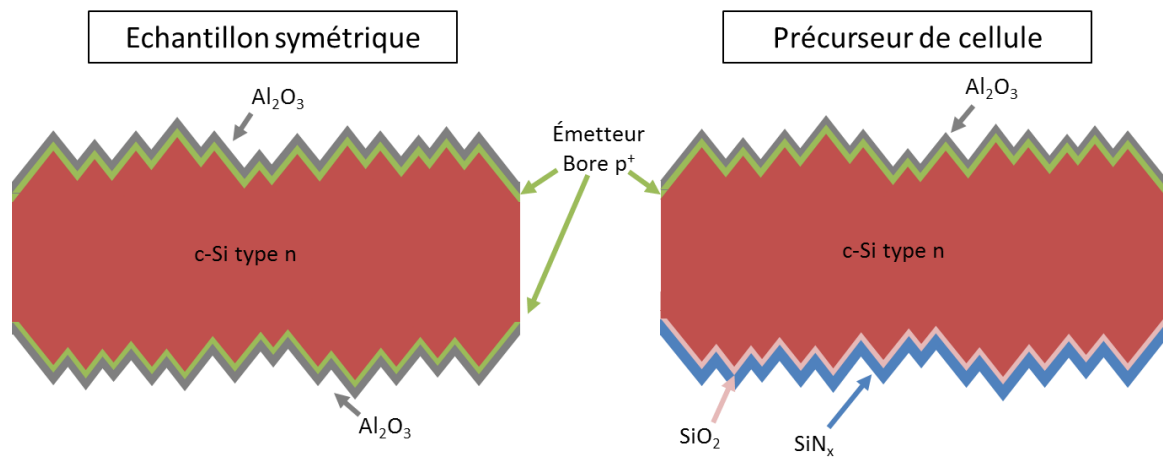


Figure 4-7 : Schéma de vue en coupe des échantillons avec émetteur

Beaucoup d'études ont été réalisées entre 2006 et 2013 sur la passivation de surface du silicium monocristallin pour des applications photovoltaïques [DiKe12][SWVZ00]. Seulement la plupart d'entre elles l'ont été sur des substrats de type Float zone (Fz) qui assurent une extrême pureté du silicium et donc une très faible concentration de défauts. Le silicium de type Fz coûte cher et ne peut être envisagé (tout au moins, actuellement) pour une production industrielle comme expliqué dans le Chapitre 1: II. C). L'étude qui va suivre porte alors sur des substrats de type Cz, moins coûteux, utilisés par l'industrie. Ces substrats possèdent intrinsèquement plus de défauts et, dans le cas du type p au bore, présentent le phénomène de dégradation par la lumière (LID). C'est pourquoi tous les résultats sont donnés après stabilisation des échantillons sous éclairage pendant au moins 12 h (voir Chapitre 1: IV. D)).

B) Comparaison avec les Simulations PV Lighthouse

Afin de mieux comprendre l'allure des courbes de durée de vie en fonction de la densité de porteurs minoritaires (MCD), un logiciel disponible sur le site web PV Lighthouse [PvRe14] est utilisé pour simuler la durée de vie effective des porteurs en excès. Il est appliqué aux deux types de matériau, celui de qualité PV et celui de qualité électronique, qui sont étudiés dans ce chapitre. La Figure 4-8

montre qu'en faisant varier les paramètres pour superposer les courbes simulées aux courbes mesurées, il est possible de remonter aux valeurs caractéristiques du matériau utilisé.

Dans la suite de cette thèse, des échantillons de qualité de silicium électronique et photovoltaïque seront étudiée. Les échantillons de qualité électronique possèdent moins de contaminations par oxygène que les échantillons PV, ce qui explique les plus grandes durées de vie effectives intrinsèques, τ_{p0} et τ_{n0} , des porteurs. Pour les deux types de substrat, le rapport τ_{n0}/τ_{p0} est quasiment identique (qualité électronique: 0,15 et qualité PV: 0,17), ce qui laisse penser à un dopage similaire. D'après le fournisseur, la résistivité des deux types d'échantillons se situe entre 1 et 5 $\Omega\cdot\text{cm}$. Les mesures Sinton donnent respectivement sur les échantillons de qualité électronique et PV environ 3,6 $\Omega\cdot\text{cm}$ ($3,88 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) et 2 $\Omega\cdot\text{cm}$ ($7,17 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), ce qui est cohérent.

Cependant pour ajuster les courbes expérimentales et simulées, il a été nécessaire de mettre un dopage plus faible, et d'autant plus pour les échantillons électroniques (Figure 4-8 (b)). En effet un dopage plus faible va aplatir la courbe en élargissant la zone où la durée de vie des trous et des électrons est élevée. Hoex et al [HGSK08] montrent qu'une diminution de la durée de vie pour les faibles taux d'injection est reliée à la qualité de la passivation par effet de champ. Si celle-ci est trop faible les porteurs minoritaires (ici les électrons) ne seront pas repoussés de la surface où se trouve une forte densité de défauts. Leur taux de recombinaison va donc augmenter. Réciproquement, une passivation par effet de champ efficace va réduire le taux de recombinaison des porteurs minoritaires (ici les électrons) ce qui va élargir le maximum de la courbe de durée de vie, comme sur la Figure 4-8. Les paramètres du programme de PVLighthouse ne permettent pas de simuler l'impact de cet effet de champ, il faut donc diminuer le dopage artificiellement afin de simuler une durée de vie des porteurs minoritaires plus élevée. Ceci explique la valeur de $N_a = 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour l'échantillon de qualité électronique. Il est à remarquer qu'une passivation par effet de champ efficace va réduire la dépendance de la durée de vie des porteurs vis-à-vis du taux d'injection.

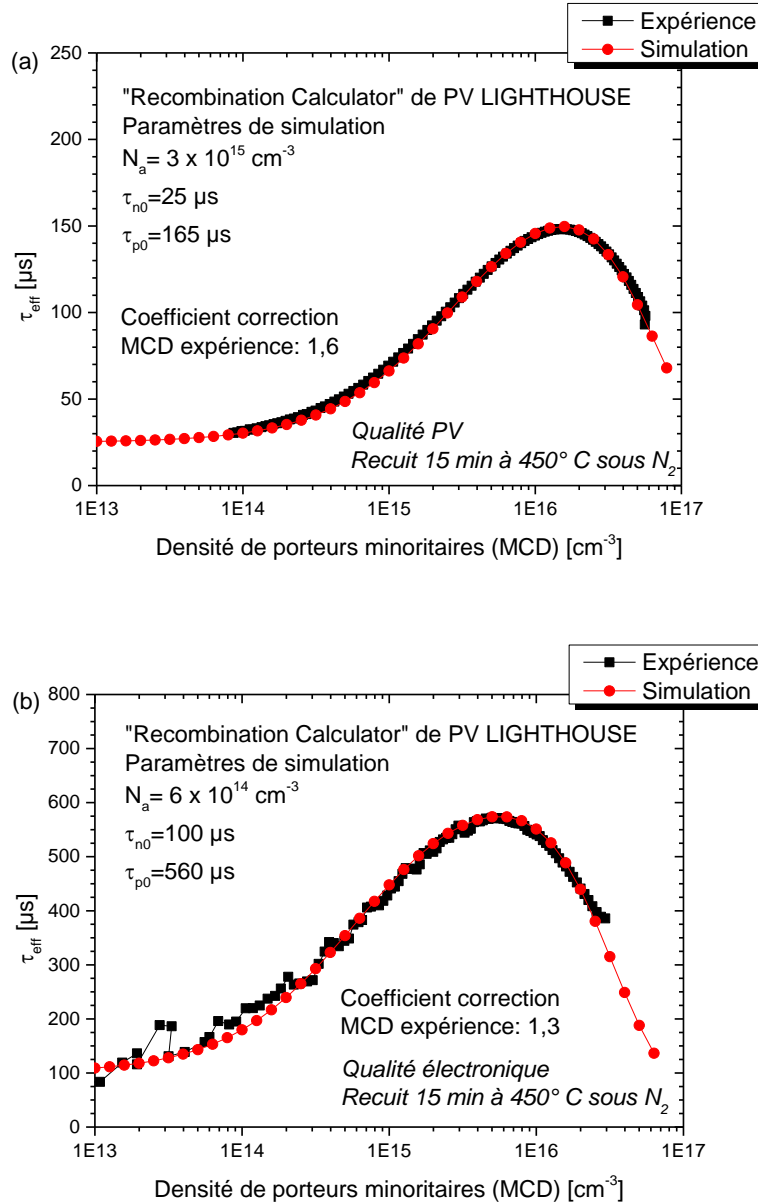


Figure 4-8 : Utilisation de courbes simulées pour remonter aux paramètres de durée de vie intrinsèque pour des échantillons de qualité différente. Un facteur de correction est appliqué sur les valeurs de MCD des courbes expérimentales afin de supprimer le décalage latéral des courbes expérimentales

C) Protocole expérimental

La durée de vie effective de l'échantillon, celle mesurée, est donnée par la relation 4.1 qui illustre bien le fait que si l'une des faces possède une durée de vie très inférieure à l'autre, alors la mesure ne reflètera que les défauts de la face la moins correctrice et qu'il est alors nécessaire d'effectuer la passivation sur les 2 faces des échantillons. De même, quelles que soient les propriétés des passivations de surface, la durée de vie effective sera limitée par celle des porteurs en volume.

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{volume}} + \frac{1}{\tau_{face \text{ avant}}} + \frac{1}{\tau_{face \text{ arrière}}} \quad 4.1$$

Afin de pouvoir étudier l'impact d'une couche de passivation, deux configurations d'échantillon sont possibles. Le premier cas consiste à appliquer une passivation parfaite sur une face dont la limite de durée de vie est connue, et de déposer la couche étudiée sur l'autre face. Il sera alors possible de quantifier l'effet de passivation de surface jusqu'à atteindre la valeur de durée de vie de la couche de référence. L'autre possibilité est de passiver de la même manière les deux faces de l'échantillon; c'est cette technique qui a été principalement utilisée dans cette thèse, hormis pour le cas des précurseurs de cellule et cellules. Comme τ_{volume} est fixe et supposé très grand, toute variation dans τ_{eff} sera liée à la couche de passivation étudiée, après LID.

Les échantillons sont d'abord désoxydés dans du HF (5%) pendant 2 min puis séchés au pistolet N₂. Ils sont ensuite laissés à l'air de la salle blanche pendant au moins 5 h, afin qu'un oxyde natif se crée (cf Chapitre 3). Ils sont alors introduits dans le bâti ALD pour un dépôt sur chacune des faces. Après être sortis du bâti, les échantillons subissent un recuit à 450°C sous N₂ pour, dans un premier temps, une durée de 30 min couramment reportée dans la littérature. La durée de recuit sera par la suite optimisée. Les échantillons sont finalement laissés sous le simulateur solaire (1 sun) pendant un minimum de 12 h pour s'assurer d'une mesure en état stabilisé de la passivation.

Pour la suite de l'étude, les valeurs de durée de vie sont données avec un facteur d'absorption (Chapitre 2) $f_{abs} = 0,8$, pour les substrats sans émetteur et sans texturisation, à des taux d'injection (MCD: Minority Carrier Density) de $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Pour les substrats avec émetteur et texturisation, $f_{abs} = 1$. Ces valeurs sont obtenues grâce à la méthode présentée dans le Chapitre 2: II. A) (c) (1). Le V_{oc} implicite est donné à 1 sun, et le J_{0e} est donné avec la méthode de Kane and Swanson [KaSw85], en prenant la tangente au point $0,8 MCD_{max}$ à la courbe $\frac{1}{\tau}(MCD)$ corrigée des recombinaisons Auger.

D) Épaisseur d'Al₂O₃

Plusieurs études ont montré qu'il fallait une épaisseur minimum d'oxyde d'aluminium pour observer une passivation efficace. Veith et al. [VWZB11] ainsi que d'autres auteurs [SVWZ10] montrent que pour un dépôt PE-ALD, la passivation de surface est indépendante de l'épaisseur si tant est que cette dernière soit supérieure à 5nm, pour un post-recuit à 450°C entre 15 et 30 min. Ce type de recuit d'activation, est celui utilisé de façon classique, et sera étudié dans la partie IV de ce chapitre. Néanmoins, comme il a déjà été précisé, ces études ont été réalisées sur des wafers de type Fz; l'étude est menée ici sur des wafers de type Cz dont la quantité non négligeable d'oxygène pourrait modifier les comportements.

L'épaisseur d'Al₂O₃ est contrôlée par des mesures ellipsométriques. Les résultats obtenus (Figure 4-9) montrent que les paramètres optiques de la couche d'alumine évoluent en fonction de l'épaisseur. L'indice typique de l'alumine ALD est de 1,7. Il apparaît que pour les faibles épaisseurs, la couche n'est pas purement Al₂O₃, phénomène qui s'estompe lorsque l'épaisseur augmente.

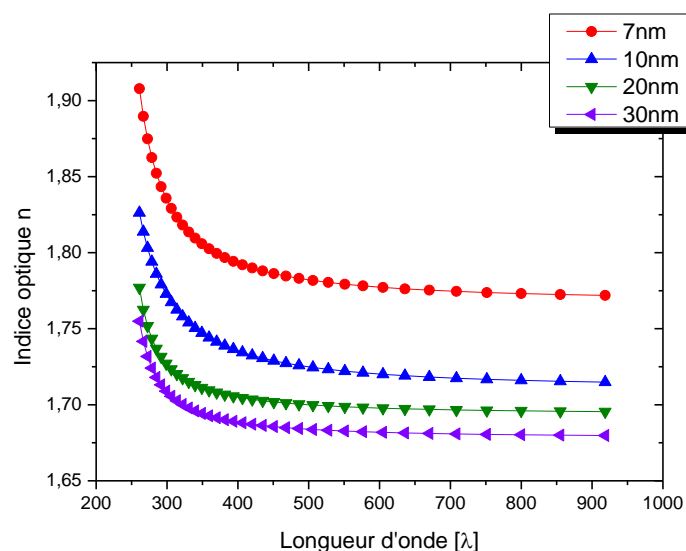


Figure 4-9 : Indice optique de l'Al₂O₃ obtenu par ellipsométrie juste après dépôt.

Une mesure systématique de l'épaisseur obtenue pour des dépôts affichant un nombre différent de cycles ALD permet de mettre en évidence la linéarité de la croissance à partir de 20 cycles.

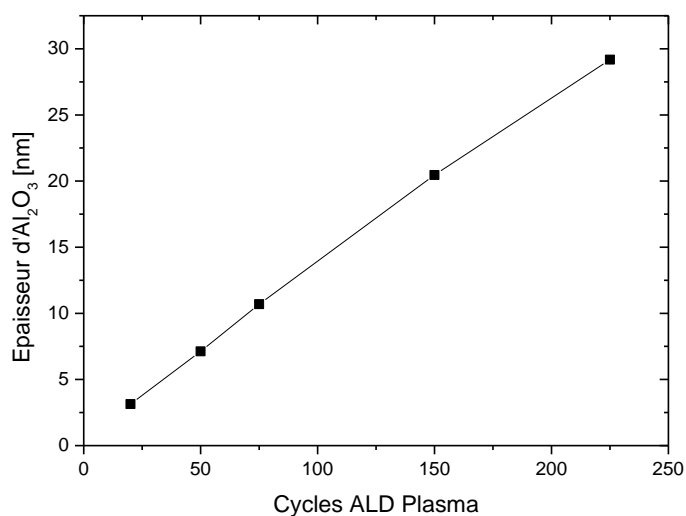


Figure 4-10 : Linéarité de la croissance d'Al₂O₃ plasma par ALD, de 1,3 Å/cycle

L'étude sur la variation d'épaisseur de l'oxyde d'aluminium montre que les trois types d'échantillons étudiés Figure 4-11, ont des comportements similaires. Tous montrent qu'en dessous d'une épaisseur de 10 nm, la passivation n'est pas à son optimum. Ce qui confirme les résultats obtenus dans la littérature. Pour les échantillons de qualité photovoltaïque (Figure 4-10 a)) et électronique (Figure 4-10 b)), un maximum à 10 nm est observé, suivi d'une décroissance de la durée de vie avec l'augmentation de l'épaisseur d'Al₂O₃.

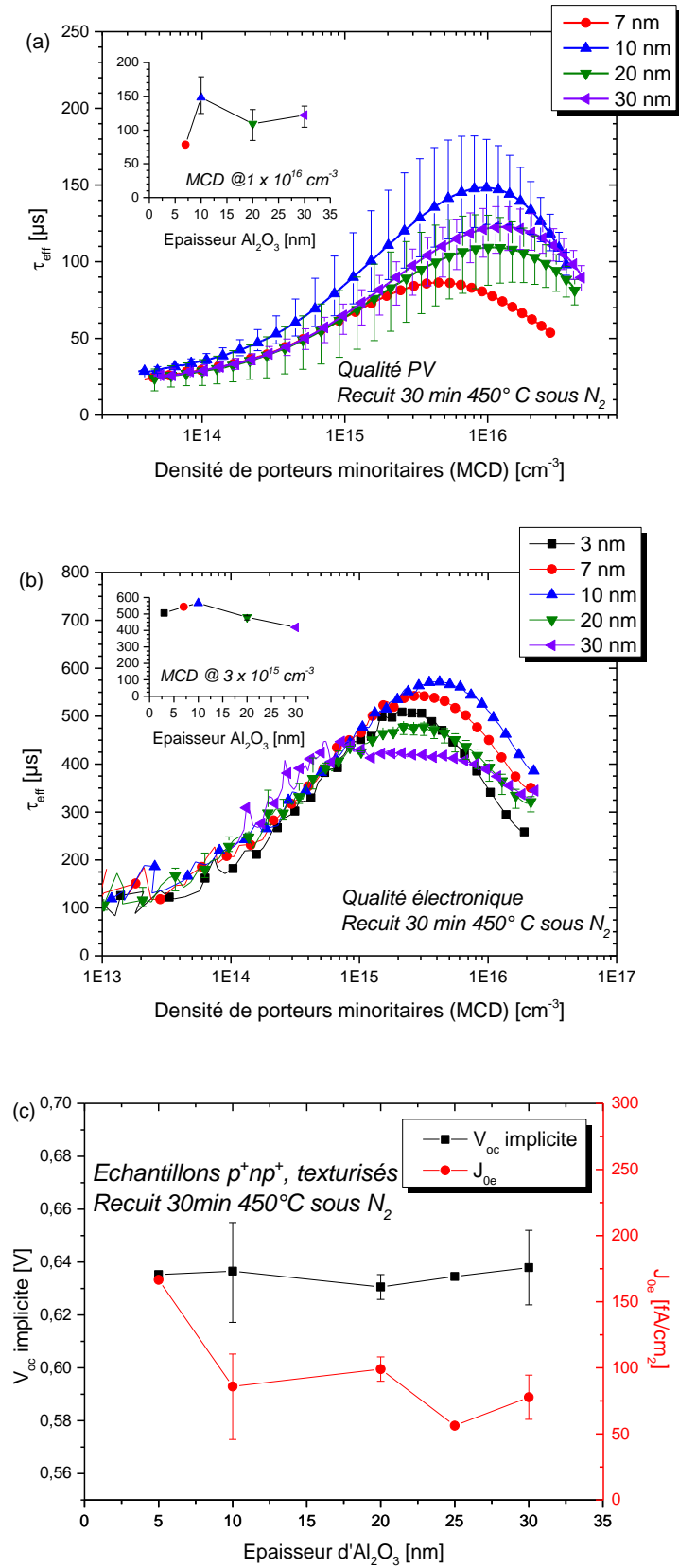
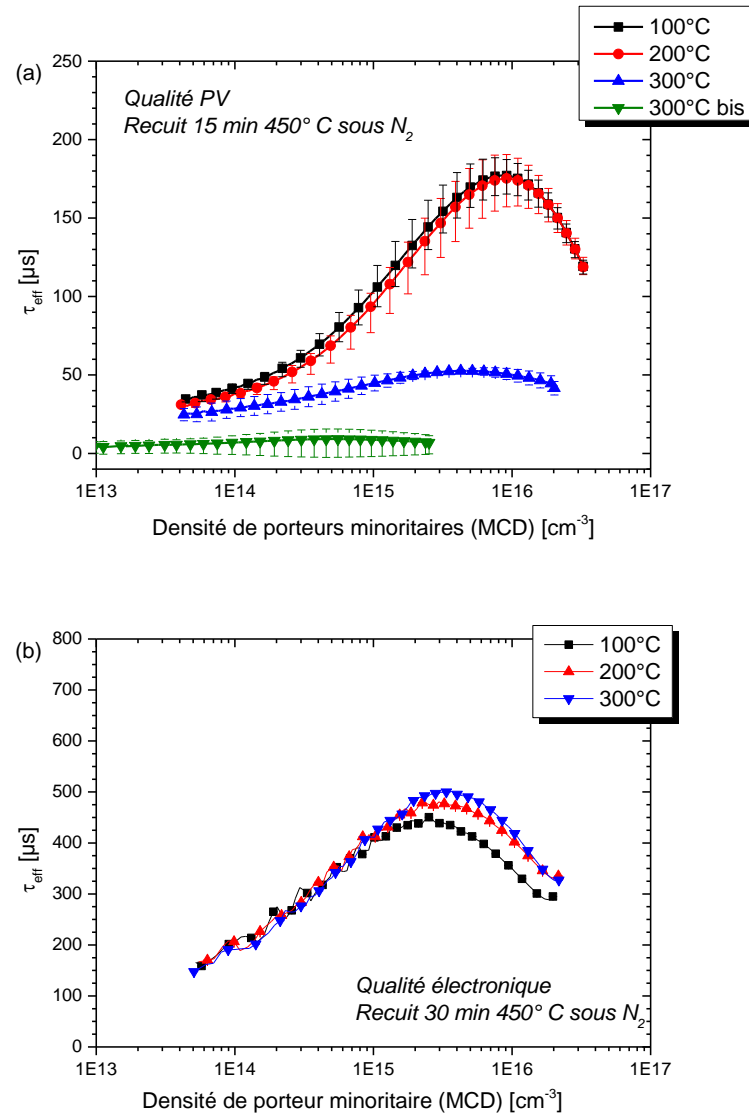


Figure 4-11 : Influence de l'épaisseur d'oxyde d'aluminium sur différents échantillons de silicium passivé par de l'Al₂O₃ PE-ALD, et recuit à 450°C sous N₂

E) Température de dépôt

L'efficacité de la passivation de surface dépend aussi de la température de dépôt. Plusieurs températures ont été étudiées afin de déterminer celle qui est la plus propice à la passivation de surface. Comme il a été vu précédemment, un optimum à 10 nm d'Al₂O₃ permet de fixer l'épaisseur de la couche.



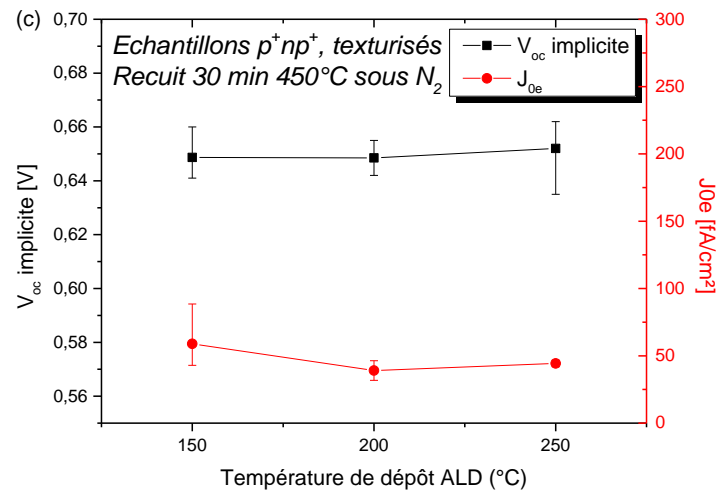


Figure 4-12 : Influence de la température de dépôt sur la passivation de surface par 10 nm d'Al₂O₃

L'ensemble des graphiques de la Figure 4-12 montre que la variation de la température de dépôt a peu d'influence sur la qualité de la passivation sauf pour le silicium de qualité photovoltaïque, pour lequel la durée de vie effective chute considérablement au-dessus de 200°C. Une mesure complémentaire, appelée 300°C bis, confirme cette tendance. En moyenne sur l'ensemble des échantillons, 200°C semble être la température optimale (bien que pour un silicium de qualité électronique, un dépôt à 300°C soit légèrement plus favorable).

F) Temps et puissance de plasma oxygène

Enfin, le réglage des paramètres du plasma d'oxygène impacte également la qualité de la passivation dès les premiers cycles ALD [DTPP11]. Une durée de plasma optimale, de 1,5 s, est déterminée grâce aux essais récapitulés dans la Figure 4-13. Ce maximum résulte d'un équilibre entre le temps minimum pour l'oxydation de la couche supérieure de l'échantillon et la dégradation de sa surface par le plasma.

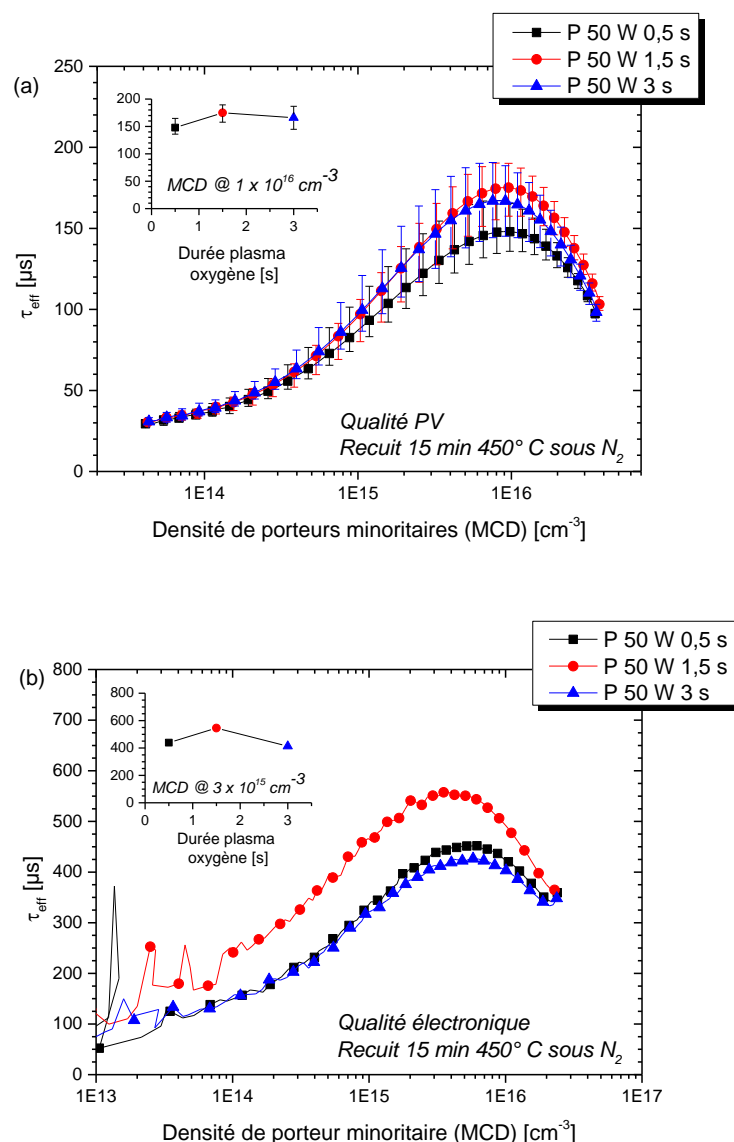


Figure 4-13 : Qualité de la passivation influencée par le temps de plasma lors de chaque cycle pour des échantillons de qualité PV (polissage chimique) (a) et électronique (polissage mécanique) (b)

L'équipement ALD utilisé permet une variation de la puissance du plasma d'oxygène entre 0 et 300 W. La Figure 4-14 (a) montre qu'au-dessus de 100 W, la passivation décroît fortement pour un matériau de qualité PV. En revanche, pour un matériau de qualité électronique (Figure 4-14 (b)), un comportement différent est obtenu avec une qualité de passivation meilleure pour les faibles puissances de plasma (10 W et 50 W).

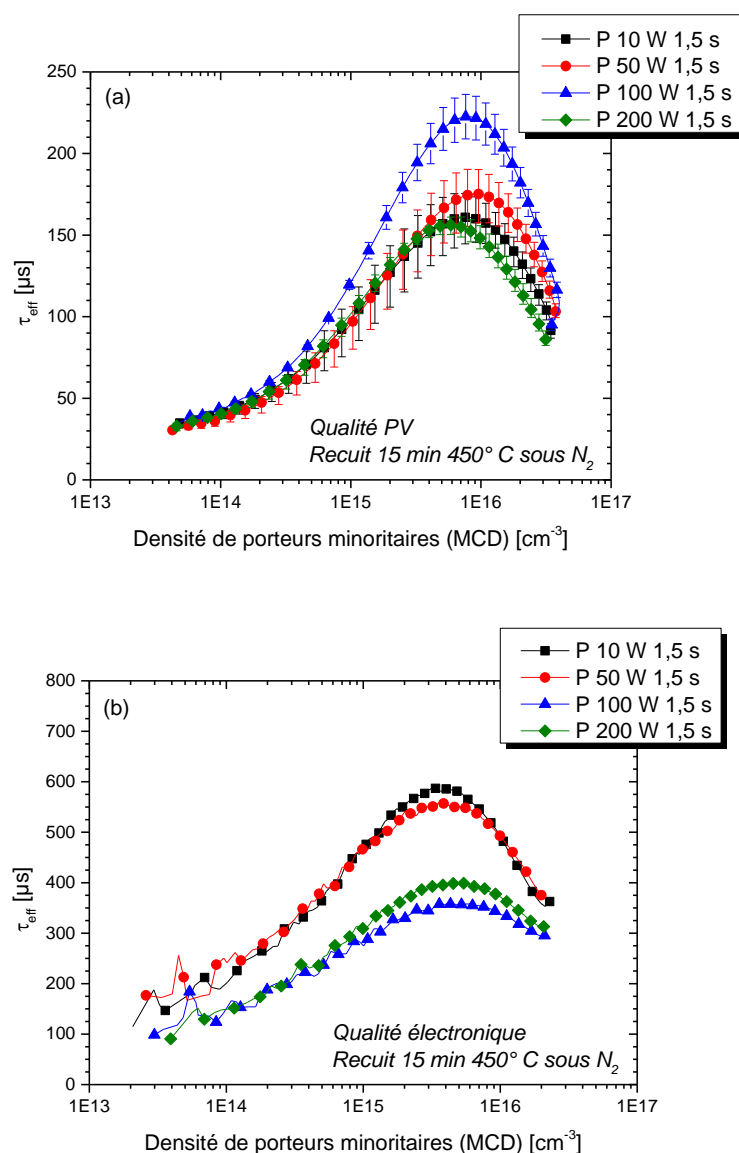


Figure 4-14 : Evolution de la passivation de surface avec l'augmentation de la puissance du plasma d'oxygène sur qualité PV (a) et qualité électronique (b)

La différence de durée de vie obtenue sur les échantillons de qualité PV pour les dépôts à 10 W et 50 W est illustrée par les résultats de mesure ellipsométriques présentés en Figure 4-15. Une puissance de plasma trop faible ou trop courte ne permet pas une bonne croissance du dépôt ALD. Dans cet exemple, 75 cycles de dépôt avec un plasma d'oxygène à 10 W donnent seulement 8 nm d'Al₂O₃, or l'optimum de passivation est obtenu pour 10 nm, ce qui explique la diminution de la qualité de la passivation avec la réduction de la puissance du plasma. Aussi une durée de plasma trop courte induit un effet similaire mais moins prononcé. L'indice de la couche est quant à lui fortement impacté. Seuls les dépôts de 50 W pendant 1,5 s et plus donnent la courbe d'indice typique d'un Al₂O₃ déposé par ALD.

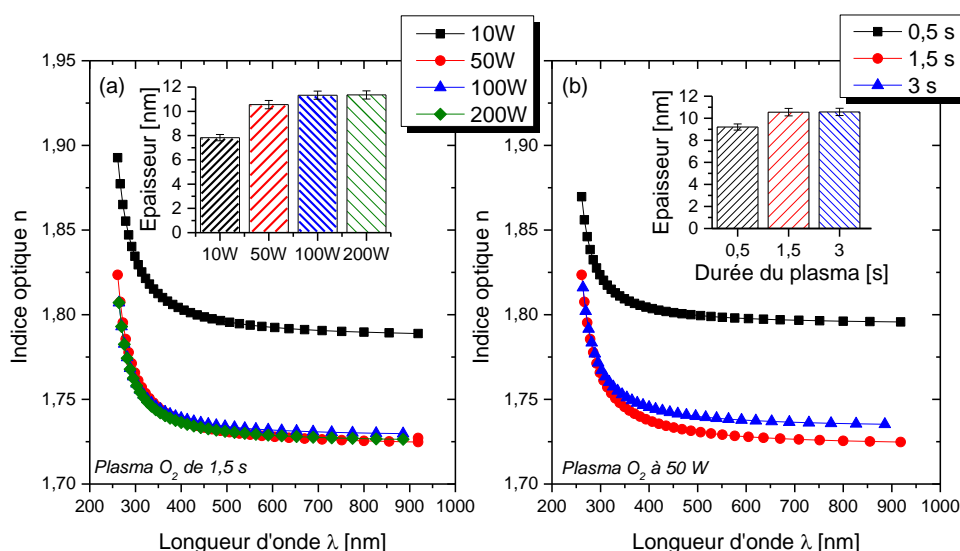


Figure 4-15 : Influence de la puissance du plasma d'oxygène (a) et de sa durée à 50 W (b) sur l'épaisseur de la couche et l'indice du matériau. (Mesures ellipsométriques de dépôts de 75 cycles d'Al₂O₃ recuit à 450°C 15 min sous N₂).

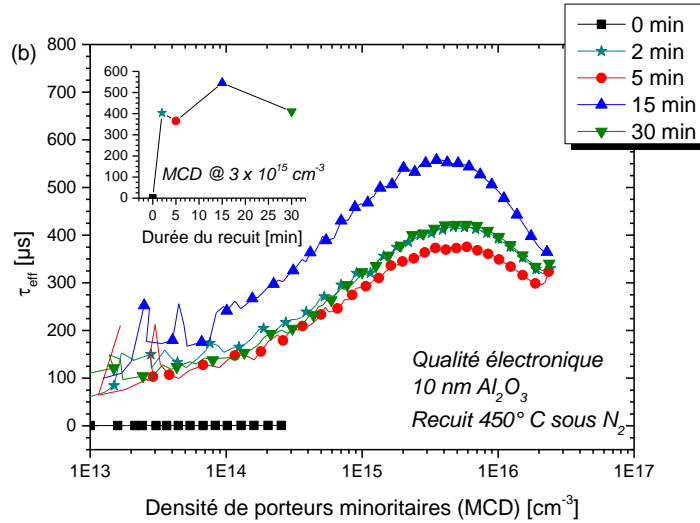
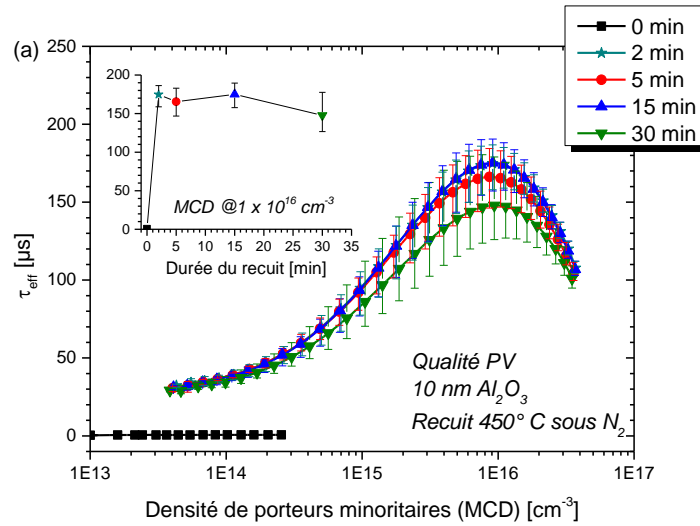
IV. Recuit d'activation

A) Température et atmosphère de recuit

L'impact d'un recuit de la couche d'oxyde d'aluminium a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature sur la passivation de surface. En effet, sans ce recuit la capacité de passivation de l'Al₂O₃ est quasiment nulle. Un recuit post dépôt permet d'observer une augmentation significative de la durée de vie des porteurs minoritaires de charges. Un recuit entre 400 et 450°C permet d'obtenir le maximum de passivation [BRLG10][KSBM13][JGJJ12]. Il est alors très généralement admis dans la littérature qu'un recuit de 450°C sous azote soit réalisé pour l'activation de la passivation. Cependant, il s'avère que le temps de recuit influence aussi la qualité de la passivation [ScVB09]. Pour la suite de l'étude, les paramètres de dépôt, établis à partir des résultats obtenus dans le paragraphe III ci-dessus, sont fixés à 10 nm d'Al₂O₃ (75 cycles) déposé à 200°C pour un plasma de 50 W. Le pré-nettoyage est HF 5% pour les substrats sans émetteur, et HF/HCl pour ceux avec émetteur (Voir Chapitre 3).

B) Variation du temps de recuit

L'étude sur le temps de post-recuit, pour l'activation de la passivation permet d'une part de déterminer le temps le plus propice pour obtenir la meilleure passivation de surface, mais elle permet aussi d'étudier le déroulement du phénomène d'activation qui sera étudié dans le chapitre 5. Sur les trois mêmes échantillons que précédemment, un temps de recuit variant de 2 à 60 min a été étudié (les échantillons non recuits correspondent à 0 min).



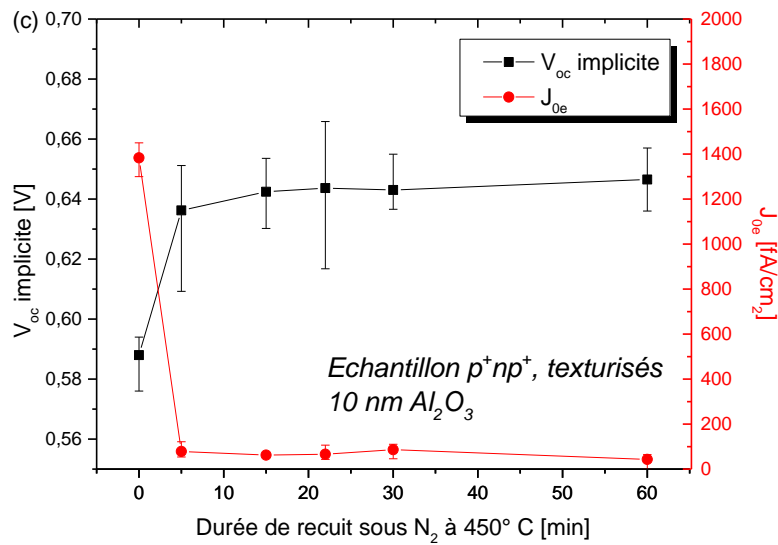


Figure 4-16: Impact de la durée du recuit réalisée à 450°C sous N₂ sur une couche de passivation de 10 nm d'Al₂O₃ et mise en évidence de l'activation de la passivation par ce recuit.

La mesure de durée de vie à 0 min montre, s'il en était besoin, que sans recuit, la passivation est inefficace. En effet, quel que soit le type d'échantillon, la durée de vie est si faible qu'elle se trouve en dessous de la limite de détection de l'équipement (Figure 4-16). Il en est de même pour les valeurs de V_{oc} implicite et de J_{0e} . Les temps de recuit de 2 et 5 min montrent que cette activation s'effectue dans les premières minutes du recuit pour tous les échantillons. La durée de recuit optimal se situe autour de 15 min pour les échantillons sans émetteur, au-delà, la qualité de passivation diminue. Ce phénomène n'est pas observé sur les échantillons avec émetteur.

V. Récapitulatif sur l'optimisation du procédé de dépôt de la couche d'Al₂O₃

Sur les Figure 4-17 et Figure 4-18 sont récapitulées les valeurs de durée de vie effective des porteurs minoritaires en fonction des paramètres de dépôt. Les durées de vie effectives maximales sont données ainsi que la densité de porteurs minoritaires correspondante. Celles-ci varient peu, ce qui permet une bonne comparaison de durée de vie entre les échantillons. Pour les échantillons de qualité photovoltaïque (PV), ce maximum est à $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, pour les échantillons de qualité électronique, il est à $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Comme expliqué dans le Chapitre 4: III. B), cette différence de maximum provient d'une passivation par effet de champ plus efficace pour les échantillons de qualité électronique.

La meilleure durée de vie effective obtenue pour la qualité PV est de 240 μs pour 10 nm d'Al₂O₃ recuit 15 min sous N₂ avec un plasma d'oxygène à 100 W. Pour les échantillons de qualité électronique, le maximum atteint est de 589 μs pour 10 nm d'Al₂O₃ recuit 15 min sous N₂ avec un plasma d'oxygène de 10 W. Enfin pour les échantillons avec émetteur, l'étude sur la variation des paramètres du plasma n'a pas été faite, cependant, comme ces échantillons se comportent comme ceux de qualité PV, les paramètres plasma sont fixés de la même manière, à savoir une puissance de 50 W et une durée de 1,5 s. Dans ces conditions, les valeurs obtenues sont de 667 mV pour le V_{oc} implicite et de 44 fA/cm² pour la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} , pour une couche de 10 nm d'Al₂O₃ recuite 20 min sous N₂.

Ce bilan montre que l'optimisation du procédé de dépôt de la couche de passivation dépend fortement du type d'échantillon utilisé. Sa pureté, son état de surface ainsi que son type de dopage ne vont pas requérir les mêmes paramètres pour l'obtention de la "meilleure" passivation de surface. Ce qui montre l'intérêt d'une étude sur des échantillons de type Cz, quand toute la littérature démontre des résultats sur type Fz. Les points communs des échantillons quant à l'épaisseur d'alumine, la température de dépôt, la durée et température de recuit permettent toutefois de trouver des tendances pour l'étude du comportement chimique de l'interface.

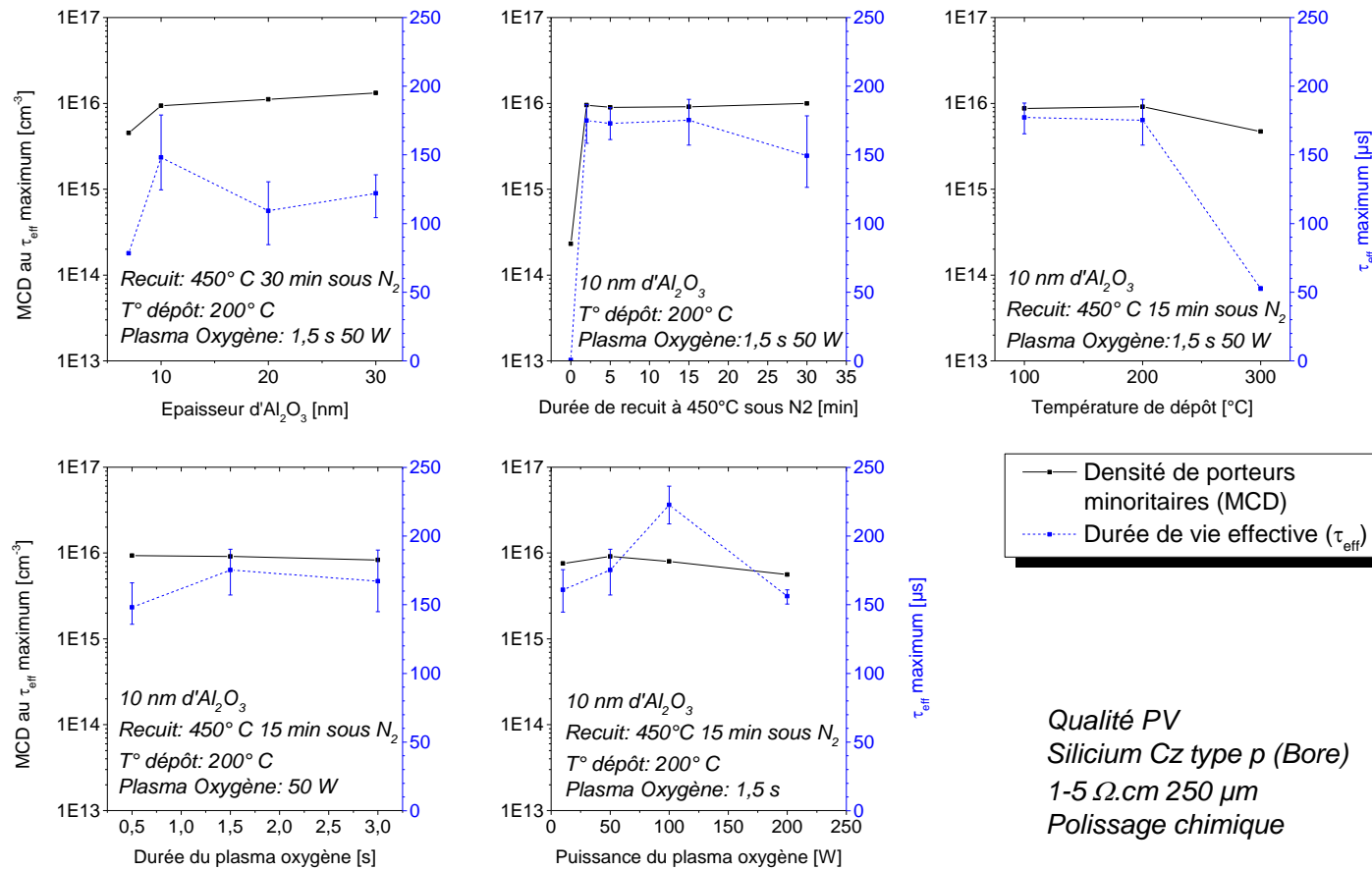


Figure 4-17 : Récapitulatif de l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de passivation Al₂O₃ sur silicium pour des échantillons de qualité PV. Les courbes bleues pointillées donnent la durée de vie effective maximum mesurée. Les courbes noires continues donnent la densité de porteurs minoritaires correspondant au maximum de τ_{eff}

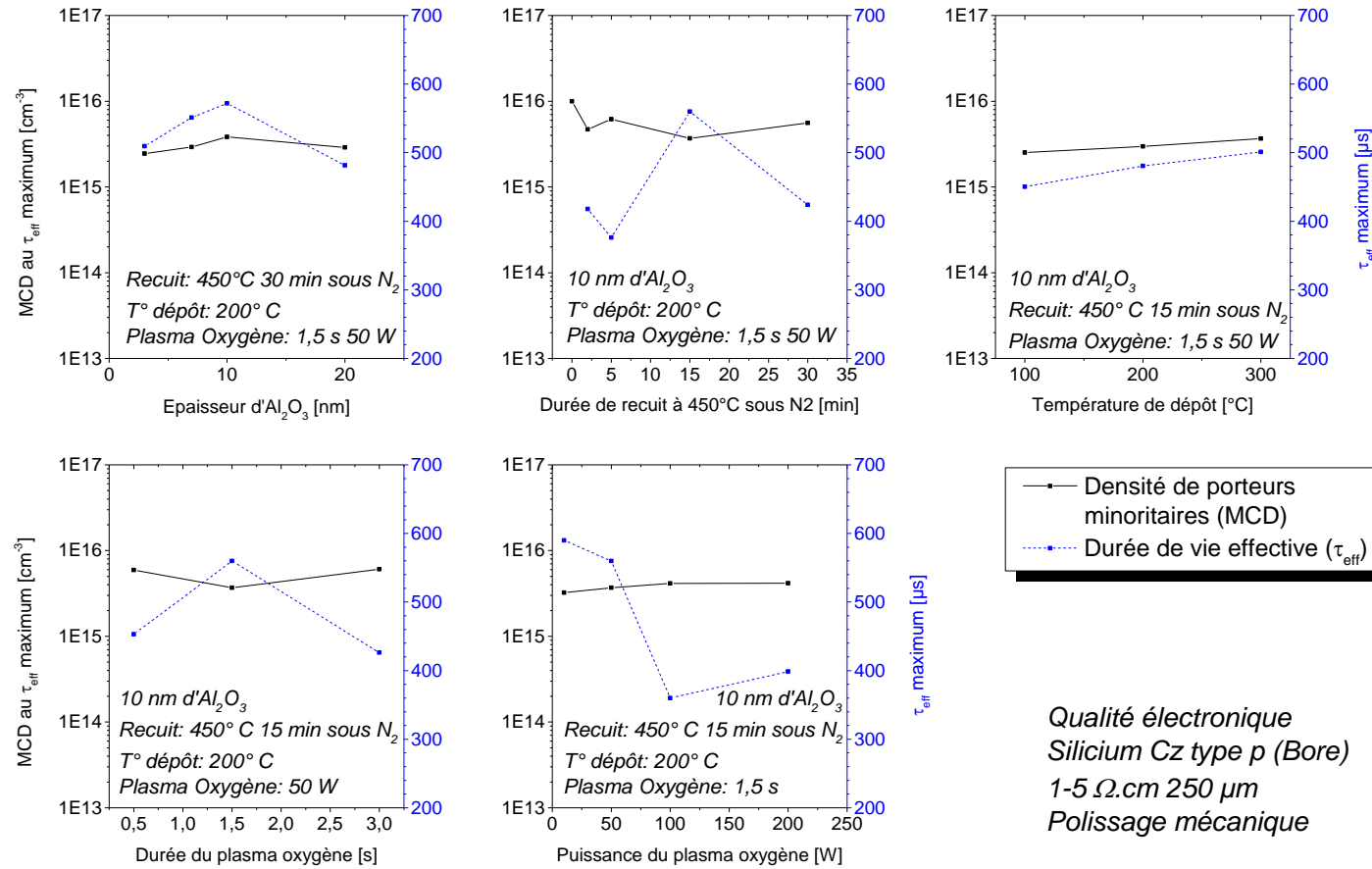


Figure 4-18 : Récapitulatif de l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de passivation Al₂O₃ sur silicium pour des échantillons de qualité électronique. Les courbes bleues pointillées donnent la durée de vie effective maximum mesurée. Les courbes noires continue donne la densité de porteurs minoritaires correspondant au maximum de τ_{eff}

VI. Conclusion du chapitre 4

La technique de dépôt par plasma à 200°C a été retenue car elle permet la réduction des dépôts parasites et des températures de procédés. Par ailleurs, la littérature abondante a aussi identifié cette technique comme celle présentant les meilleurs résultats. Avant recuit post-dépôt (activation), l'oxyde d'aluminium ne présente aucun effet de passivation de surface. La littérature a également largement contribué à établir la température de 450°C et une atmosphère N₂ comme conditions idéales pour ce recuit avec toutefois une durée variable.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs optimales des différents paramètres en fonction du type d'échantillon sur lequel est déposée la passivation.

Tableau 4-1 : Valeurs optimales obtenues pour 3 types d'échantillons

Type échantillon	Paramètres de dépôt			Recuit d'activation	
	Puissance	Température	Durée	Température	Durée
PV	100 W	200°C	1,5 s	450°C (N ₂)	15 min
PV texturisé (avec émetteur)	50 W	200°C	1,5 s	450°C (N ₂)	20 min
électronique	10 W	200°C	1,5 s	450°C (N ₂)	15 min

Le bilan de l'optimisation sur les trois types d'échantillons utilisés (silicium qualité PV, PV texturisé avec émetteur et électronique) montre néanmoins une tendance sur l'homogénéisation des paramètres, seules les puissances du plasma et la durée du recuit d'activation ont un réel impact sur la qualité finale de la passivation.

VII. Bibliographie du chapitre 4

- [BRLG10] J. Benick, A. Richter, T.-T. A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Effect of a post-deposition anneal on Al₂O₃/Si interface properties," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2010, pp. 000891–000896.
- [DESM10] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, M. M. Mandoc, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Comparison between aluminum oxide surface passivation films deposited with thermal ALD, plasma ALD and PECVD," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, *2010 35th IEEE*, 2010, pp. 003118–003121.
- [DiKe12] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells," 2012. http://www.tue.nl/fileadmin/content/faculteiten/tn/PMP/SolarLab_documents/Dingemans_JVSTA.pdf.
- [DTPP11] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al₂O₃," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. H1–H4, Jan. 2011.
- [HGSK08] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al₂O₃," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 11, pp. 113703–113703–7, Dec. 2008.
- [JGJJ12] J. Janušonis, A. Galdikas, V. Juzumas, L. Jaraminè, T. Lukštaraupis, D. Andrijauskas, V. Janušonienè, D. Janušonis, and J. Ulbikas, "Electroless copper contacts for low concentration silicon solar cells," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1477, no. 1, pp. 53–56, Oct. 2012.
- [KaSw85] D. E. Kane and R. M. Swanson, "Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method," presented at the IEEE photovoltaic specialists conference. 18, 1985, pp. 578–583.
- [KSBM13] F. Kersten, A. Schmid, S. Bordihn, J. W. Müller, and J. Heitmann, "Role of Annealing Conditions on Surface Passivation Properties of ALD Al₂O₃ Films," *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 843–848, 2013.
- [PvRe14] PVLighthouse and Recombinaison, "Recombination calculator," 24-Sep-2014. <http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/Recombination%20calculator/Recombination%20calculator.aspx>.
- [ScVB09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, "Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/ SiN_x stacks," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, pp. 287–289, Sep. 2009.
- [SVWZ10] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, and R. Brendel, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/ SiN_x stacks," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, *2010 35th IEEE*, 2010, pp. 000885–000890.
- [SWVZ00] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber, and R. Brendel, "Advances in the Surface Passivation of Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 30–39.

- [VWZB11] B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, and J. Schmidt, "Comparison of the thermal stability of single Al₂O₃ layers and Al₂O₃/SiN_x stacks for the surface passivation of silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 307–312, 2011.

Chapitre 5: Etude de l'interface entre l'Al₂O₃ et le silicium

I. Introduction du chapitre 5

Comme vu dans le chapitre précédent, le paramètre macroscopique caractérisant la passivation de surface, durée de vie effective des porteurs de charges dans le cas d'un substrat de type p et couple (U_{0e}, V_{oc}) dans le cas d'un émetteur de type p, évolue en fonction des paramètres de dépôt. Dans ce chapitre, les différentes caractérisations électriques et chimiques, présentées dans le chapitre 2, ont été menées afin de mieux comprendre le processus de passivation et de son activation. Pour rappel, les mesures électriques utilisées sont d'abord des mesures de capacité en fonction de la tension, dites C-V, permettant d'extraire la densité de charges effectives (Q_{eff}) et la densité de défauts d'interface (D_{it}), et ensuite des caractérisations de densités de charges de surface par la microscopie à sonde de Kelvin. Les analyses chimiques, quant à elles, utilisent les techniques XPS et SIMS visant à comprendre le comportement des éléments lors des recuits, notamment aux interfaces. Il sera alors mis en évidence la dynamique de la passivation et les points clefs de son efficacité sur le silicium.

Finalement, basées sur les résultats et hypothèses de l'étude, quelques améliorations et résultats expérimentaux seront présentés.

II. Protocole expérimental et mesures

A) Réalisation des structures MOS

Afin de s'assurer de la cohérence entre les mesures de durée de vie et les caractérisations électriques et chimiques, plusieurs précautions ont été prises. Tout d'abord les caractérisations C-V sont effectuées sur des structures de type MOS (Métal Oxyde Semiconducteur). La réalisation de telles structures nécessite une surface peu rugueuse, ce qui limite l'étude à des échantillons de qualité électronique avec un polissage mécanique. Ensuite, toutes les mesures sont faites sur des échantillons issus du même lot, l'ensemble des échantillons provient de la même boîte du fournisseur. Les probabilités de modification de qualité du silicium d'une plaque à l'autre sont alors minimisées. Les nettoyages sont identiques et le protocole de la Figure 5-1 assure des mesures chimiques et électriques provenant du même lot.

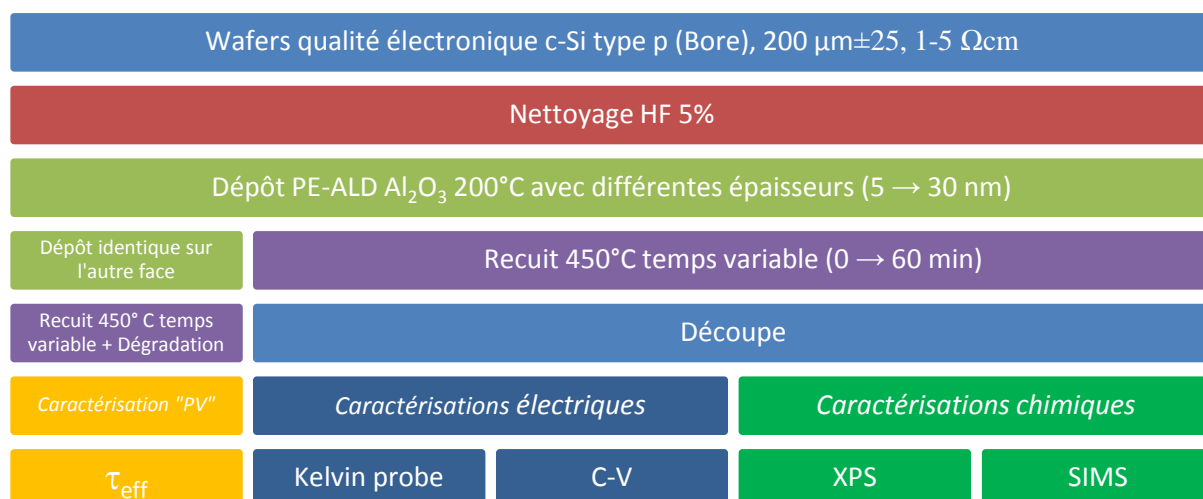


Figure 5-1 : Protocole de réalisation des échantillons pour garantir la relation entre mesures électriques et chimiques.

Comme l'étude vise à analyser l'oxyde de passivation, il ne faut pas que le procédé de fabrication de la structure MOS altère l'oxyde et ses interfaces. Les substrats destinés aux mesures C-V suivent le protocole de fabrication de la Figure 5-2.

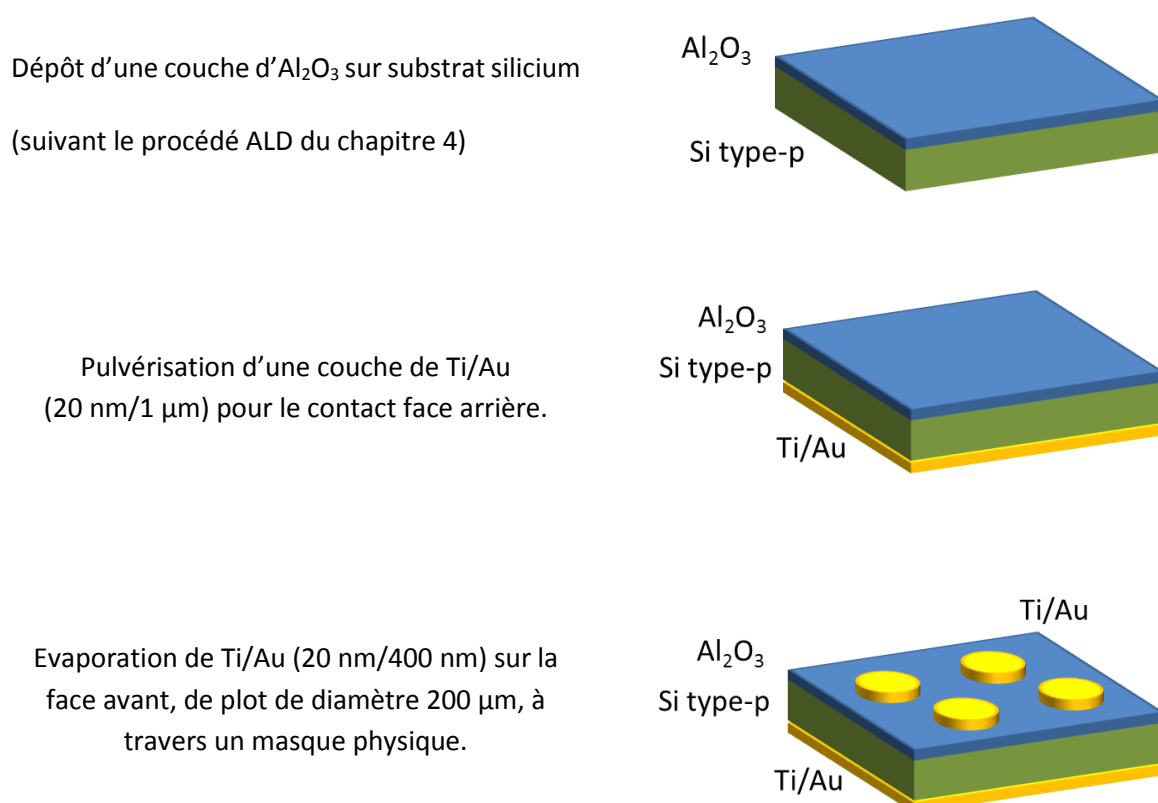


Figure 5-2 : Procédé de réalisation de la structure MOS pour éviter toute dégradation de l'oxyde

Le choix de contact titane/or permet de minimiser les résistances série sans faire de recuit de contact. En effet, un tel recuit risquerait de contaminer l'oxyde. Au même titre, aucune chimie n'est utilisée pour la réalisation des plots de la capacité, un masque physique (voir sa réalisation en Annexe II) est utilisé pour les délimiter (Figure 5-3).

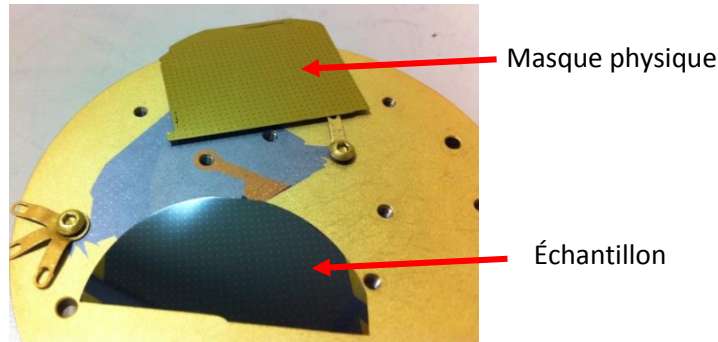


Figure 5-3 : Masque physique (substrat Si usiné en ICP) et échantillon après évaporation Ti/Au en face avant

B) Caractérisations électriques

(a) Mesures C-V

Une fois la structure MOS réalisée, les courbes C-V sont obtenues grâce au banc de mesures équipé du mesureur Keithley 4200-SCS Semiconductor Characterization System. L'exploitation de ces courbes suivant les méthodes décrites dans le chapitre 2, et notamment du logiciel implémenté à cet effet (Chapitre 2: II. C) (5)), permet d'extraire la densité de charges fixes effectives ainsi que la densité de défauts d'interface de chaque structure. Toutefois, la mesure en elle-même peut-être source d'erreurs aussi bien sur les valeurs que sur les interprétations.

(1) Phénomène de charge de la structure MOS

Lors des mesures C-V, un phénomène de charge de l'échantillon est observé. Ce même effet est constaté dans la littérature par Suh et al. [SuLi13]. Lors de la mesure, l'application d'un champ électrique va forcer les porteurs de charges à migrer depuis le silicium ou depuis le contact de grille vers l'interface. Plusieurs essais ont été réalisés afin de déterminer l'impact de la polarisation sur les mesures C-V.

Afin d'obtenir le V_{fb} natif, la mesure est lancée autour d'un V_{fb} estimé. L'excursion en polarisation est progressivement augmentée en fixant le maximum positif et en diminuant le minimum négatif. Sur la Figure 5-4, lors du régime d'accumulation des charges positives sont injectées à l'interface, translatant des courbes C-V vers la gauche. Toutefois, le décalage dans la zone d'accumulation est faible et requiert une forte tension négative pour obtenir un décalage de la courbe de 3 V (insert dans la Figure 5-4).

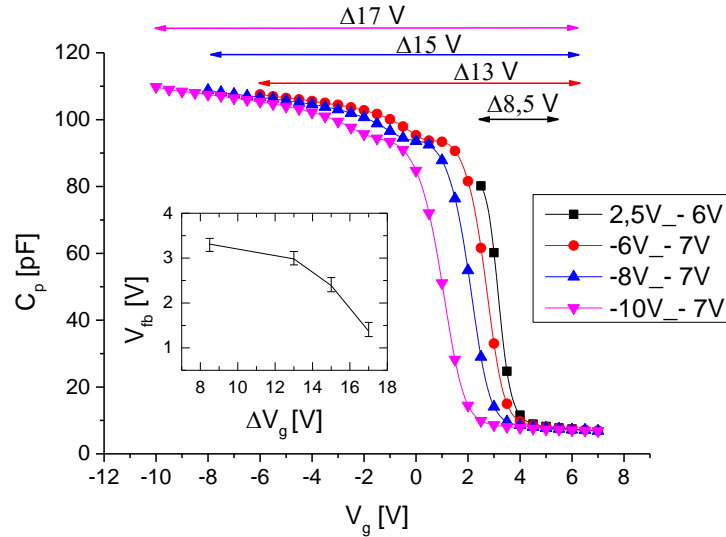


Figure 5-4 : Effet de l'injection de charges positives à l'interface en régime d'accumulation (via l'excursion en tension de polarisation utilisée lors de la mesure) sur la mesure C-V. En insert, influence de cette excursion en tension sur la détermination de V_{fb} .

De même, lorsque l'excursion en polarisation augmente vers les régimes d'inversion et de forte inversion, la tension de bande plate augmente (Figure 5-5).

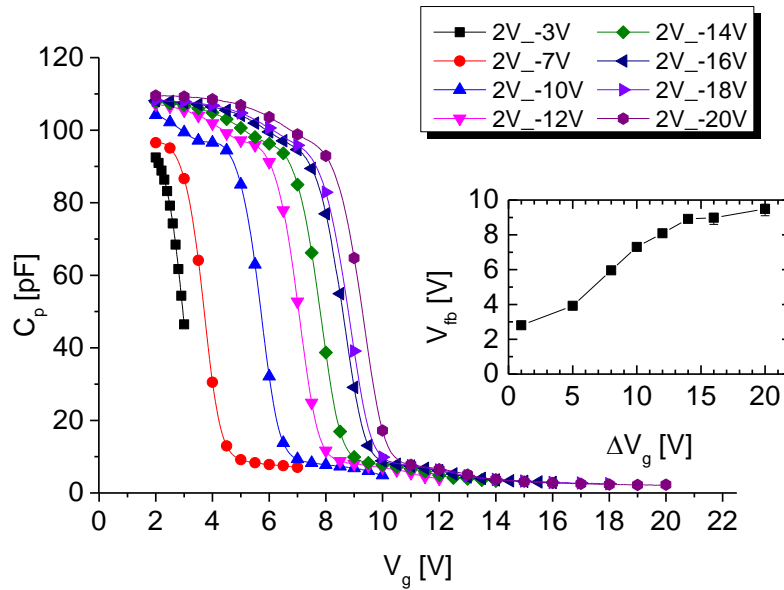


Figure 5-5 : Effet de l'injection de charges négatives à l'interface en régime d'inversion et de forte inversion (via l'excursion en tension de polarisation utilisée lors de la mesure) sur la mesure C-V. En insert, influence de cette excursion en tension sur la détermination de V_{fb} .

Ceci est la conséquence de la présence d'une forte concentration d'électrons en surface du silicium qui, par effet tunnel, vont diffuser jusqu'aux pièges situés à l'interface entre l'Al₂O₃ et le SiO₂. Cet effet est détaillé dans le Chapitre 3: V. B). L'effet tunnel est possible car l'épaisseur de l'oxyde de silicium est de l'ordre de 1,5 nm. Dans le cas de la zone d'inversion, le décalage de la courbe est beaucoup plus important. En effet, il est possible d'observer une variation de 8 V sur la valeur de la tension de bande

plate. Ceci s'explique par la courbure de bande plus importante dans la zone d'inversion, et donc une accumulation plus importante de porteurs négatifs susceptibles de charger l'interface.

Dans le cas d'une cellule solaire, l'oxyde d'aluminium n'est jamais soumis à une tension extérieure. Il n'est donc pas possible d'observer ces décalages. Il est alors important de considérer la tension de bande plate sans que celle-ci ne soit dénaturée par la mesure, c'est pourquoi V_{fb} est mesurée lors du premier balayage, en lançant la mesure dans un régime de faible accumulation.

(2) Extraction des charges effectives

Afin de mesurer l'interface dite « vierge », un premier plot est utilisé pour repérer la zone d'accumulation et la zone d'inversion. Il suffit de changer de plot sur le même échantillon, pour retrouver une nouvelle interface, non modifiée, et de lancer la mesure depuis une tension légèrement inférieure à la tension de bande plate. La structure est alors en régime d'accumulation. Comme il a été vu précédemment, le régime d'accumulation agit peu sur l'interface. C'est cette première mesure qui est utilisée pour mesurer la densité de charges effective, se rapprochant au mieux des conditions rencontrées dans les cellules solaires. Son extraction est réalisée grâce à la méthode développée dans le Chapitre 2: II. C) (2).

La Figure 5-6 montre l'augmentation de la densité de charges effective avec l'épaisseur du dépôt et pour différentes durées du post-recuit à 450°C (sous N₂). La première mesure à 3 nm est à interpréter avec précaution car des courants de fuites élevés ont lieu pour sur cet échantillon. Des erreurs importantes dans les valeurs sont à prévoir même si la tendance est conservée. Pour 3 nm, les charges sont positives, ce qui est caractéristique de la présence d'un oxyde de silicium dont les charges positives sont en excès vis-à-vis de celles, négatives, apportées par la faible épaisseur d'Al₂O₃. Ensuite, le recuit diminue la quantité de charges présente dans l'oxyde et à l'interface avec le SiO₂.

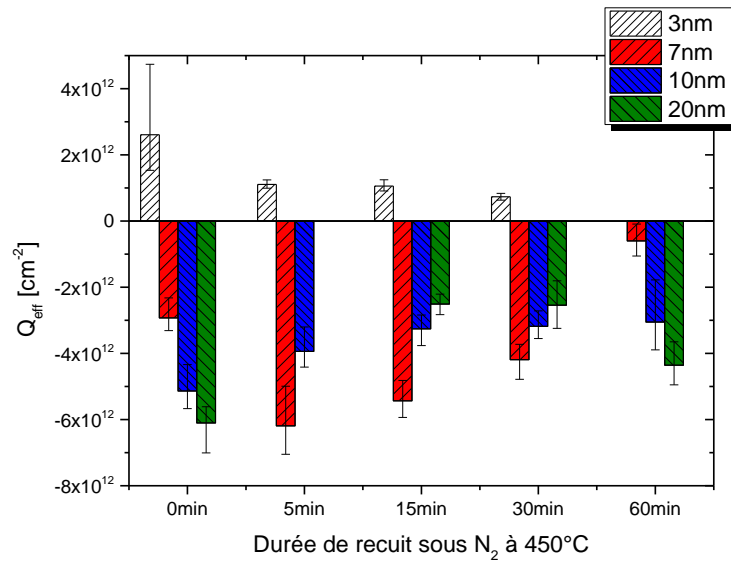


Figure 5-6 : Evolution de la densité de charges effectives en fonction de la durée du recuit (450°C sous N₂) et de l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃

Quelle que soit la durée du traitement thermique ou l'épaisseur d'Al₂O₃, si tant est qu'elle soit supérieure à 7 nm, la densité de charges effective, Q_{eff} , est supérieure à $-2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Weber et al. [WJZN09] ont montré, à la fois avec un support théorique et expérimental, que dans l'intervalle compris entre $-2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ et $-5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, la densité de charges effectives impacte très peu l'évolution de la passivation par effet de champ et qu'au-dessus de $-5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, il n'y a plus aucune évolution. Cette étude peut être accompagnée d'une remarque sur la théorie de la courbure de bande. En effet, la connaissance du dopage permet d'établir la courbure de bande maximale théorique possible en surface du silicium, et donc la quantité maximale de charges. Un dopage de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ donne une densité de charges maximale en surface de $3,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Le même calcul a été effectué avec le logiciel de simulation PC1D qui donne lui un maximum à $2,6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. L'étude théorique est présentée plus en détail dans le chapitre 1.

En conclusion, même si le post-recuit peut, sous certaines conditions, diminuer la densité de charges effectives, celle-ci est toujours suffisamment élevée pour conserver une excellente passivation par effet de champ.

(3) Précision sur la détermination de D_{it}

Pour l'extraction de la valeur de D_{it} , les méthodes vues dans le paragraphe Chapitre 2: II. C) (3) nécessitent la connaissance de l'épaisseur d'oxyde, sa permittivité ainsi que la surface des plots.

En ce qui concerne la précision sur le diamètre du plot, le masque a été réalisée par lithographie suivant la méthode expliquée en annexe II. Ce qui assure une précision au micromètre des motifs. Ensuite, la métallisation a été réalisée par évaporation. Ce type de dépôt est extrêmement directif, ce qui assure une parfaite reproduction du masque sur l'échantillon. Les plots sont donc tous identiques au micromètre près.

L'épaisseur d'oxyde a été mesurée par ellipsométrie, suivant un modèle préalablement établi. Ce type de mesure a une précision de $\pm 0,6$ nm. Par ailleurs, le modèle ne prend pas en compte la couche de SiO₂ présente à l'interface. Enfin, une série de mesures, représentée sur la Figure 5-7, a mis en évidence l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde et/ou de sa permittivité avec le recuit. En effet, avec la mesure par ellipsométrie, il n'est pas possible de différencier l'évolution de l'épaisseur d'oxyde par rapport à l'indice, puisque la modification de l'un va impacter le calcul de l'autre. L'erreur maximum sur l'épaisseur se situe autour de 1,5 nm (différence entre le maximum non recuit et le minimum recuit).

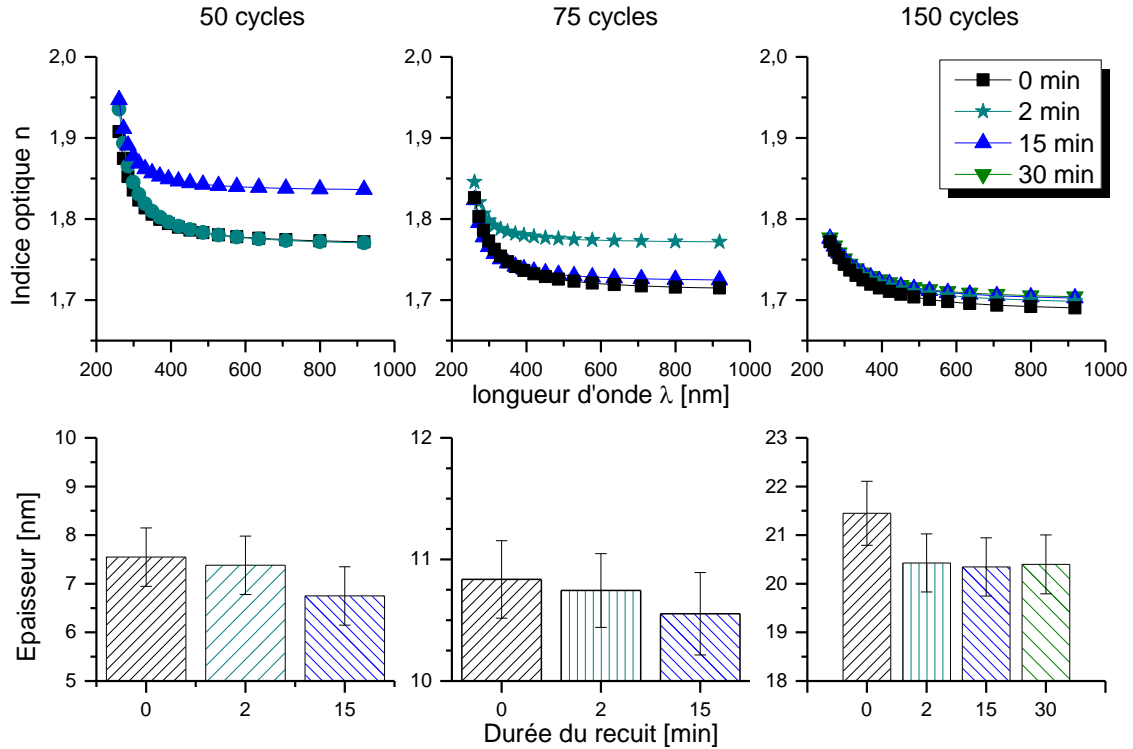


Figure 5-7 : Mesures par ellipsométrie des dépôts PE-ALD de 50, 75 et 150 cycles montrant la modification physique de la couche pendant le recuit d'activation à 450°C sous N₂.

Afin d'améliorer la précision de la mesure C-V, la mesure réalisée en régime d'accumulation a été utilisée. Cette mesure est égale à la capacité liée à l'oxyde seul, C_{ox} (cf. Chapitre 2). En utilisant la relation classique du condensateur plan, le coefficient diélectrique de la couche mesurée est déterminé pour une épaisseur moyenne e , donnée par l'ellipsomètre:

$$k_{ox} = \frac{e_{ellipsomètre} \cdot C_{ox,mesurée}}{S \cdot \epsilon_0} \quad 5.1$$

avec S la surface du plot de titane/or et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Ce coefficient diélectrique a été recalculé pour chaque plot et a été figé. La mesure de la capacité d'oxyde reste imprécise mais est corrigée comme sur la Figure 5-8, grâce à la mesure de la conductance parallèle, d'après les relations données dans le Chapitre 2: II. C) (3) (iii).

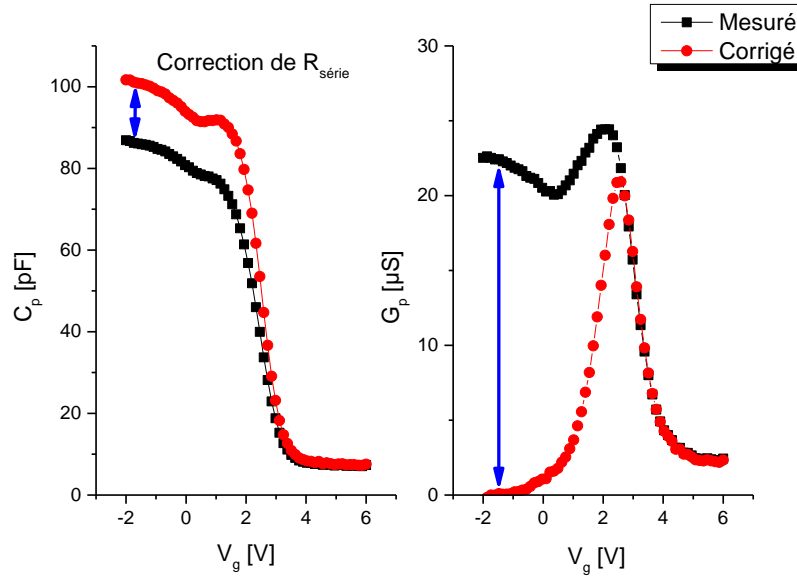


Figure 5-8 : Illustration de la correction de la résistance série, à l'aide de la mesure de la conductance parallèle G_p .

Enfin, la mesure de la densité de défauts d'interface peut être obtenue grâce aux trois méthodes expliquées dans le Chapitre 2: II. C) (3). Ces trois méthodes ont été implémentées et les résultats en sont donnés sur la Figure 5-9. Il est évident que ces méthodes donnent des résultats complètement différents; la discussion sur leur domaine de validité, présentée Chapitre 2: II. C) (4), permet de dire que seule la méthode de Terman donne un résultat proche de la réalité, tant que ceux-ci restent au-dessus de $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

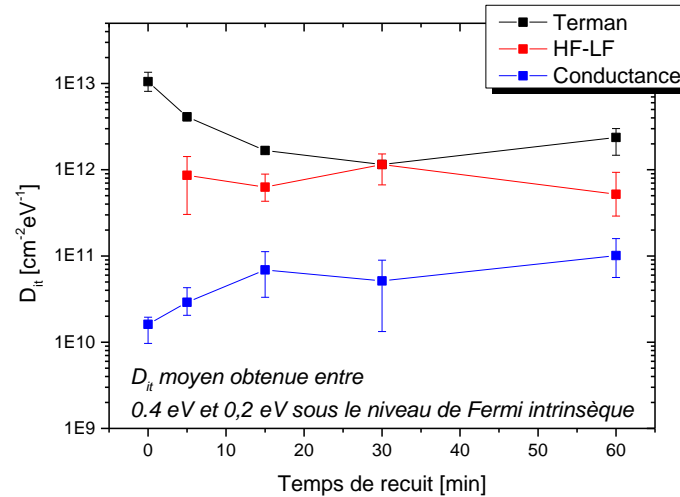


Figure 5-9 : Densité de défauts d'interface en fonction du temps de recuit d'activation à 450°C sous N₂. Les résultats sont donnés pour les trois méthodes d'extractions.

Les défauts d'interface sont obtenus en fonction de leur position dans le gap du silicium. En effet, à chaque valeur de polarisation de grille correspond une courbure de bande qui diffère de la courbure de bande théorique à cause des défauts d'interfaces. C'est le principe de la méthode de Terman.

Seulement, quand la densité de défauts est trop faible, il est difficile de quantifier cette différence et la méthode de Terman mène à des divergences du fait du calcul différentiel utilisé dans l'obtention des D_{it} par cette méthode.

(4) Détermination de D_{it}

Les densités de défauts d'interface ont été extraites à partir d'échantillons de 3, 7, 10 et 20 nm d'épaisseur recuits à 450°C sous N₂ pour des durées de 0 à 60 min. Comme la densité de défauts est faible au milieu du gap, c'est à cet endroit qu'elle sera la plus difficile à mesurer, ce qui explique le manque de points de mesure à ce niveau sur la Figure 5-10. L'obtention de valeurs en milieu de gap pour les épaisseurs de 10 et 20 nm montre que l'augmentation de l'épaisseur fait croître la quantité de défauts.

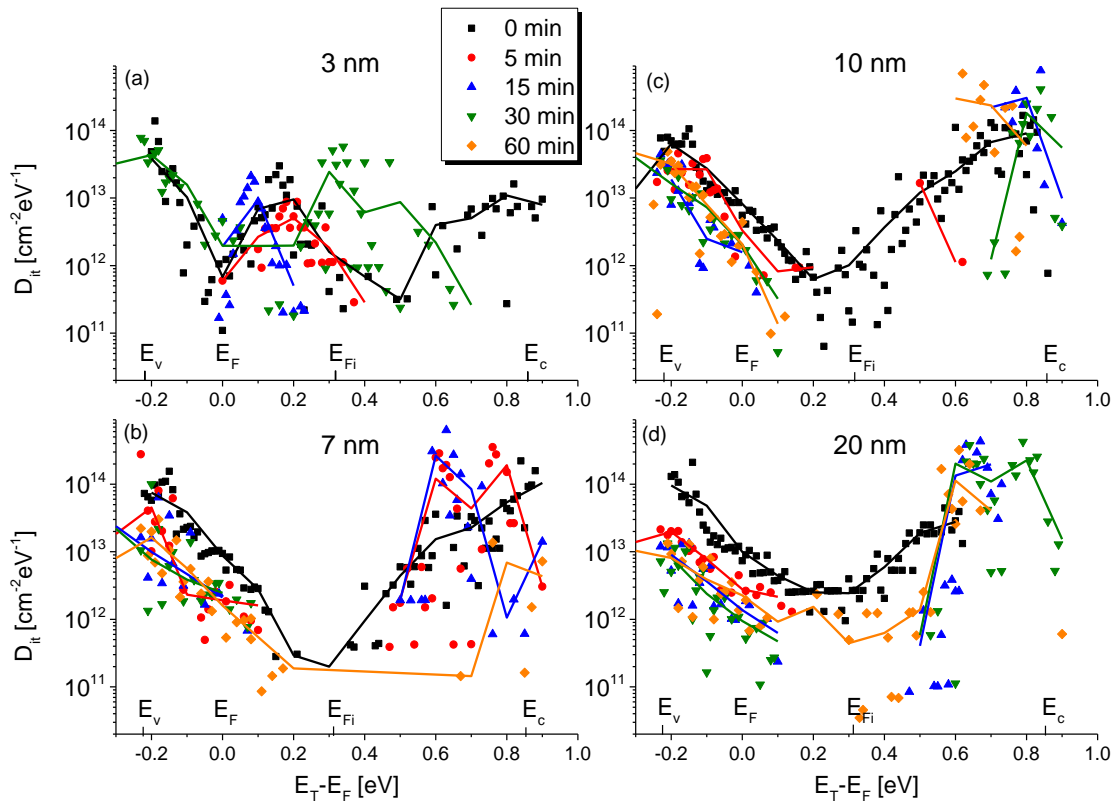


Figure 5-10 : Evolution de la répartition énergétique de D_{it} en fonction de l'épaisseur d'oxyde et des temps de recuit.

Dans le cas d'un échantillon non recuit, la quantité de défauts dans le gap est élevée et peut être convenablement obtenue à partir des mesures C-V. Le manque de points pour les autres mesures montre clairement la diminution de la quantité de défauts avec le recuit. Afin de mieux visualiser l'impact du recuit et de l'épaisseur de la couche sur la correction des défauts, leurs évolutions sont représentées autour du niveau de Fermi dans la Figure 5-11. Les échantillons sont de type p avec un dopage plaçant le niveau de Fermi à -0,33 eV sous le milieu du gap. Tout d'abord, il apparaît une faible densité de défauts pour l'épaisseur de 3 nm après le dépôt. Il est cependant difficile d'établir des tendances pour une épaisseur si faible, à cause des courants de fuite modifiant les valeurs mesurées. Ceci est confirmé par les barres d'erreurs très grandes. Toutefois une tendance à l'augmentation de la

densité de défauts avec le recuit est constatée. Au-dessus de 7 nm les courants de fuite deviennent suffisamment faibles pour obtenir de bonnes mesures. Dès les premières 5 min, le recuit diminue la densité de défauts d'environ un ordre de grandeur, cette valeur n'évoluant alors que très peu avec l'augmentation de la durée du recuit d'activation. L'augmentation de l'épaisseur d'Al₂O₃ au-dessus de 7 nm montre aussi un effet de saturation sur la valeur de D_{it} .

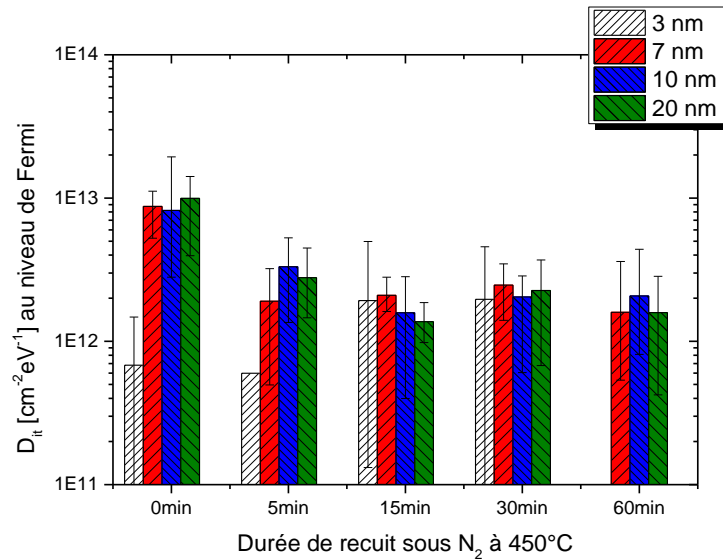
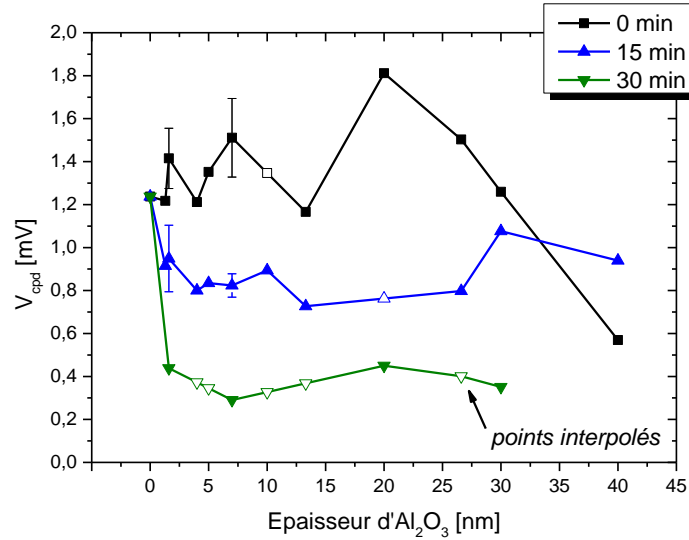


Figure 5-11 : Densité de défauts d'interface en fonction de l'épaisseur de la couche et de la durée du recuit d'activation

(b) Mesures Kelvin Probe et C-V

Des mesures de Kelvin probe ont été réalisées sur une partie de ces mêmes échantillons afin d'avoir une meilleure compréhension de la répartition des charges dans l'oxyde et à son interface avec le silicium. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5-12. Sans recuit, la tendance est une légère croissance de la différence de potentiel de surface entre le substrat et la sonde, V_{cpd} , puis, une diminution au-delà de 20 nm. Une fois l'échantillon recuit, la différence de potentiel de surface diminue lorsque le temps de recuit augmente.


 Figure 5-12 : Mesure de CPD sur les échantillons passivés par Al₂O₃ et recuit à 450°C sous N₂.

A partir des mesures C-V, et en utilisant les relations vues dans le Chapitre 2: II. E), il est alors possible de remonter au comportement des charges situées proches de l'interface Al₂O₃/Si. La Figure 5-13 donne le tracé de la densité de charges de surface Q_{ss} pour toutes les valeurs de courbure de bande ψ_s . Q_{ss} représente l'ensemble des charges se situant à l'interface entre le silicium et le SiO₂. Il a été vu, dans le chapitre 3, que dans le cas de la croissance de l'Al₂O₃ sur du silicium une couche de SiO₂ est induite et génère alors deux interfaces. Il est intéressant de les différencier en posant que la somme des charges fixes de la relation 5.2 est constituée de celles de l'interface numéro 1 -Si/SiO₂- et de l'interface numéro 2 -SiO₂/Al₂O₃-.

$$Q_f = Q_{f1} + Q_{f2} \quad 5.2$$

Et d'après le postulat que Q_{ss} ne contienne que les charges en surface du silicium et Q_{ox} le reste, il vient la relation 5.3 :

$$Q_{ox} = Q_{ot} + Q_m + Q_{f2} \text{ et } Q_{ss} = Q_{it}(0) + Q_{f1} \quad 5.3$$

$$Q_{eff} = Q_{it}(0) + Q_{f1} + Q_{ot} + Q_m + Q_{f2} = Q_{ss} + Q_{ox} \quad 5.4$$

$$Q_{ss} = Q_{eff} - \frac{\epsilon_{ox}}{qt_{ox}} (V_{cpd} - \psi_s + W_{KPS}) \quad 5.5$$

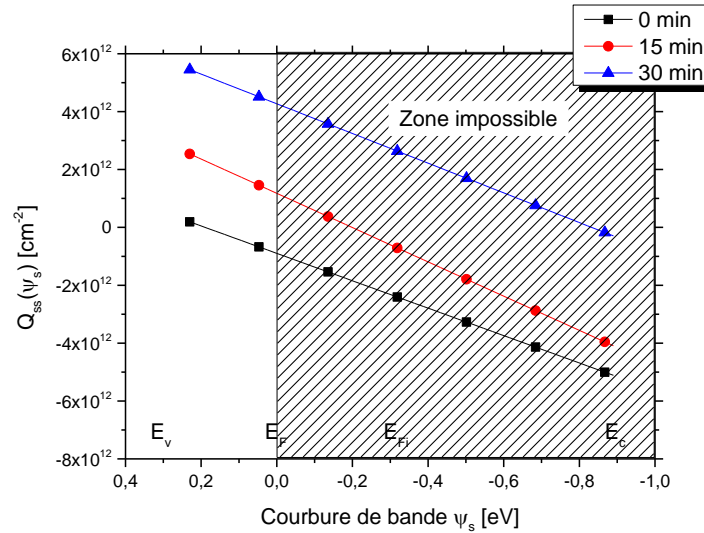


Figure 5-13 : Ensemble des valeurs possibles de Q_{ss} pour 7 nm d'Al₂O₃, et zone d'exclusion due aux valeurs négatives de Q_{eff} qui forcent la courbure de bande en zone d'accumulation

Lorsque la charge globale présente dans l'oxyde déposé sur le silicium est négative, la neutralité de la charge du système impose une courbure de bande dans le sens d'une accumulation de porteurs positifs, correspondant à un niveau d'énergie en surface compris entre le niveau de Fermi et la bande de valence; ceci exclut alors toute une plage de valeurs de ψ_s . De la même façon, pour l'épaisseur spécifique de 3 nm où Q_{eff} est positif, seule la zone entre le niveau de Fermi et la bande de conduction est considérée. La Figure 5-14 présente l'évolution des charges pour trois durées de recuit, en faisant la moyenne sur toute la plage de valeurs possibles de ψ_s . De cette figure, il est possible de retrouver la Figure 5-6 en sommant Q_{ss} et Q_{ox} d'après la relation 5.4.

Le recuit et l'épaisseur agissent de façon contraire sur la densité de charges de surface. En effet, lors des premiers cycles, seul un SiO₂ est généré avec la présence typique de charges positives de l'interface Si/SiO₂. Du fait de la faible épaisseur, un passage par effet tunnel des charges du silicium vers l'oxyde est très probable [Mizs02]. Le recuit va alors avoir pour effet d'augmenter ces charges. Toutefois un équilibre se forme et il y a presque autant de charges positives que négatives qui sont induites. Par contre, dès que le nombre de cycles devient suffisant (supérieur à 50) une couche d'Al₂O₃ est formée et va modifier la nature du SiO₂ déjà présent, en générant des charges négatives à l'interface avec le silicium. Ensuite, l'augmentation de l'épaisseur d'Al₂O₃ avant recuit va impacter l'interface en apportant plus de matière susceptible de diffuser à l'interface et de contribuer aux charges négatives. Un recuit sur des épaisseurs variant de 7 à 20 nm va ordonner l'interface et aller dans le sens de la création d'un SiO₂ plus « pur » qui va générer des charges positives. Des charges négatives apparaissent aussi à l'interface SiO₂/Al₂O₃. La diminution des charges avec l'épaisseur peut s'expliquer d'une part par une diminution des D_{it} mais aussi en considérant la relation 5.3 où les charges de pièges et mobiles sont réparties dans l'oxyde et sont positives.

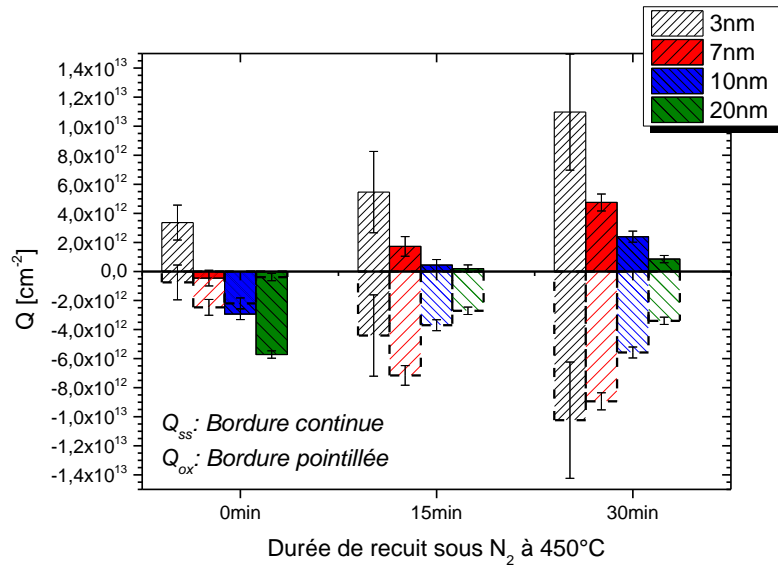


Figure 5-14 : Evolution des charges à l'interface Si/SiO₂. Différenciation des charges en surface du silicium Q_{ss} et celle dans l'oxyde d'aluminium Q_{ox} .

C) Caractérisations chimiques

(a) SIMS

Le but des mesures SIMS est de relier le comportement des données électriques (Q_{eff} et D_{it}), aux variations et déplacements des éléments présents dans les couches. Comme tous les éléments proviennent du même échantillon découpé après dépôt, seul le temps de recuit varie, il est donc possible de comparer les courbes entre elles en prenant comme référence le signal du substrat de silicium. Aussi, le courant d'ionisation est gardé constant et identique tout au long des mesures. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-15.

Les profils d'oxyde de silicium sont présents pour positionner les interfaces Al₂O₃/SiO₂/Si. Ils contribuent à affirmer la présence d'une couche d'oxyde d'interface d'épaisseur non négligeable. Toutefois, il n'est pas possible de mesurer son épaisseur avec le SIMS.

Le profil d'hydrogène montre un taux élevé dans la couche Al₂O₃ et faible à l'interface à la sortie du bâti de dépôt. Une fois recuit, la couche d'oxyde d'aluminium se "vide" de ses hydrogènes au profit de l'interface Al₂O₃/SiO₂ où ils migrent. Suite à un problème lors des manipulations, la courbe de 15 min n'a pu être mesurée. Néanmoins, cette évolution est en bonne corrélation avec l'évolution des D_{it} qui présentent un minimum après 15 min de recuit. Ce temps permet aux hydrogènes présents dans la couche de diffuser jusqu'aux interfaces, et notamment celle entre l'Al₂O₃ et le SiO₂. Le recuit de 30 min présente un maximum plus proche du silicium, ce qui explique la plus forte diminution des D_{it} . Enfin, en diffusant aux interfaces, l'hydrogène réduit le nombre de pièges disponibles, et contribue à la diminution des charges.

Le carbone est présenté en tant qu'élément de contamination. Celui-ci est quasi inexistant dans la couche d'alumine, et est très faible à l'interface. Le recuit à 450°C n'a presque aucune influence sur lui.

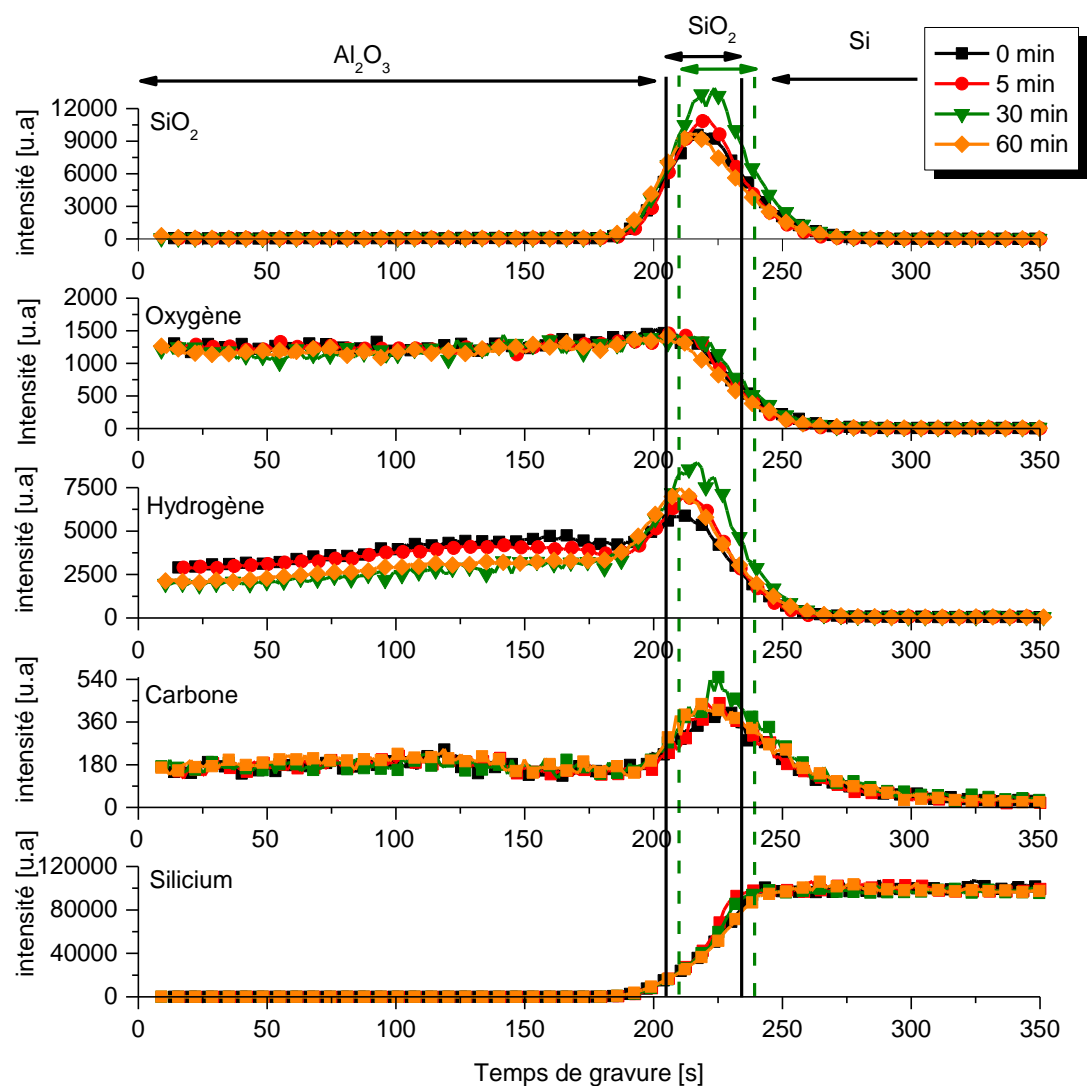


Figure 5-15 : Mesures SIMS sur silicium passivé par 20 nm d' Al_2O_3 , avec un temps de recuit variable. Les courbes sont normalisées grâce aux courbes d'oxygène et de silicium.

(b) XPS

La présence des éléments est donnée dans la mesure SIMS. Leur quantité ainsi que les liaisons formées sont accessibles grâce aux mesures XPS. La profondeur d'analyse de l'XPS de 10 nm oblige à analyser des échantillons avec une couche d' Al_2O_3 de 7 nm. La Figure 5-16 représente l'évolution des énergies de liaisons correspondant à l'aluminium, à l'oxygène ainsi qu'au silicium.

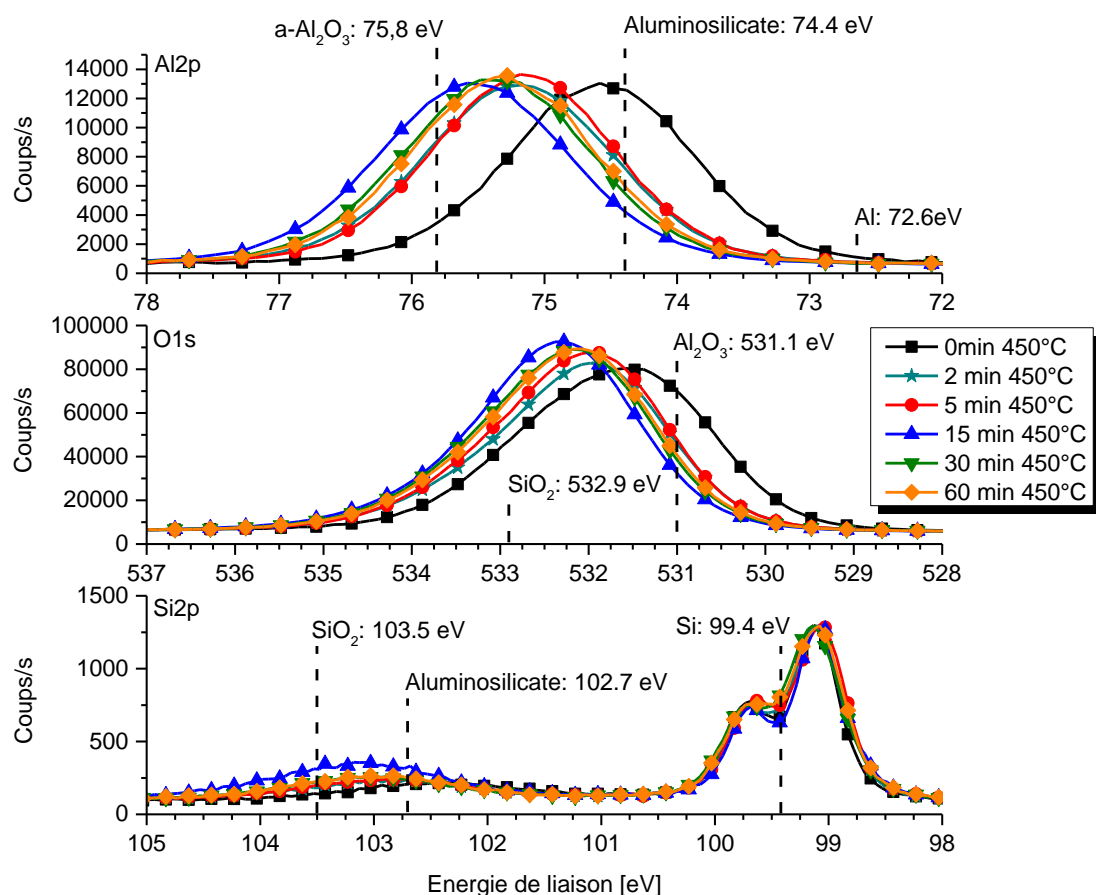


Figure 5-16 : Profils XPS réalisés sur des échantillons de 7 nm d' Al_2O_3 . Les énergies de valence (non représentées ici) de chaque échantillon coïncident, et confirment l'absence d'effet de charge. Les décalages sont uniquement dus à la modification des énergies de liaison dans les couches.

Les spectres XPS pour ces trois éléments évoluent de la même façon avec le recuit, ce qui montre une modification des liaisons existantes entre eux.

Avant recuit, les énergies de liaison correspondent typiquement aux énergies des aluminosilicates. Les aluminosilicates sont des structures du silicium, où l'élément silicium est entièrement ou partiellement remplacé par un aluminium. Par exemple SiO_4 devient AlO_4 . Une telle modification engendre un déficit de charges positives et génère des anions. Le SiO_2 d'interface, qui est censé être électriquement neutre, est formé d'éléments négatifs avant recuit. Ces éléments sont soit bidimensionnels, soit tridimensionnels. Dans le cadre de la formation du SiO_2 , les formes tridimensionnelles sont plus probables et donnent des éléments $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ et AlSiO_4^- . Lors de la croissance ALD, une couche de SiO_2 est induite, toutefois cette couche est modifiée par les cycles de

précurseur d' Al_2O_3 . Ces cycles injectent des aluminiums dans le SiO_2 induit, et génèrent les aluminosilicates. Ceci est en bonne corrélation avec la forte densité de charges négatives avant recuit mesurées à partir des courbes C-V pour l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Chacune des courbes présente un décalage vers les hautes énergies jusqu'à 15 min de recuit, suivi d'un faible retour vers les basses énergies. Un décalage des spectres vers les hautes énergies est typique de la création de liaisons avec des éléments plus électronégatifs comme l'oxygène ou l'hydrogène. Puisque l'oxygène est très électronégatif, il provoque un fort décalage. La dynamique des courbes montre que des liaisons entre l'oxygène et l'aluminium ainsi qu'entre l'oxygène et le silicium sont formées. Le SiO_2 d'interface est alors plus neutre en son centre et va présenter des caractéristiques proches d'un SiO_2 thermique sur silicium, avec un taux élevé de charges positives. Ceci est en excellente corrélation avec l'évolution des Q_{ss} lors du recuit. D'après les courbes SIMS, une forte quantité d'hydrogène est présente à l'interface, il y a donc une forte probabilité que celui-ci forme des liaisons pendant le recuit. Toutefois, l'hydrogène faiblement électronégatif ne provoque qu'un très faible décalage lorsqu'il forme une liaison (cf. Chapitre 2: III. A)), les spectres XPS ne peuvent donc pas clairement le mettre en évidence. Une durée de 15 min semble être un optimum au-delà de laquelle les liaisons hydrogènes se détruisent, ce qui explique le faible décalage vers la droite pour 30 et 60 min. Finalement, l'étude des spectres $\text{Al}2p$ (Figure 5-16) montre la création de liaisons avec des oxygènes, ce qui provoque la diminution du nombre d'aluminosilicates et une tendance de l'alumine à se composer de manière stœchiométrique. Cette organisation de la couche d'alumine va dans le sens d'une diminution des éléments vacants et donc des charges ce qui n'explique pas l'augmentation des Q_{ox} . Cependant, en considérant l'important taux d'hydrogène présent à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, l'hypothèse d'éléments H^- permettrait d'expliquer l'augmentation des charges négatives à cet endroit.

La mesure du rapport Al/O a été réalisée (Figure 5-17) pour différentes épaisseurs d' Al_2O_3 mesurées à l'ellipsomètre. Il apparaît un surplus d'oxygène jusqu'à ce que l'oxyde d'aluminium atteigne une épaisseur de 7 nm. Ensuite, un surplus d'aluminium est observé dans le reste de la couche.

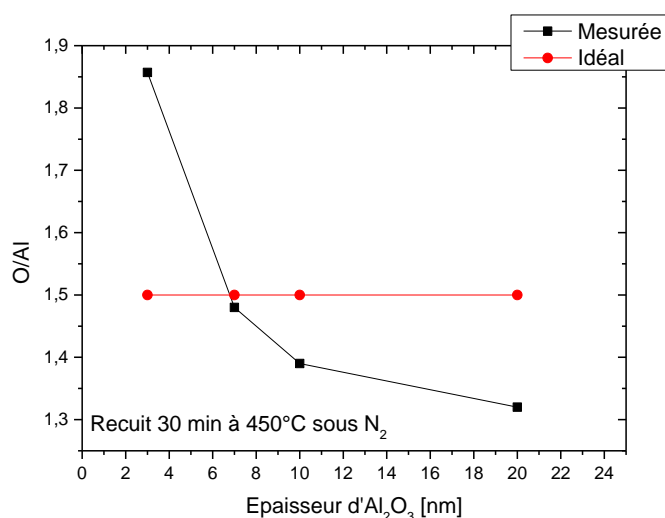


Figure 5-17 : Evolution des quantités d'oxygène et d'aluminium avec l'épaisseur d' Al_2O_3 mesurée à l'ellipsomètre

III. Phénomène d'activation de la passivation

A) Origines des charges

La présence de charges positives et négatives est récapitulée dans le

Tableau 5-1. La probabilité de leur présence d'après les mesures est évaluée.

Tableau 5-1 : Récapitulatif de l'origine des charges et corrélation avec les mesures

Origine des charges	Localisation	Corrélation avec mesures
Charges négatives		
Oxygènes interstitiels (O⁻)	Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Au sein du SiO ₂	XPS montre un surplus d'oxygène dans les premières épaisseurs d'Al ₂ O ₃
Vacance d'Aluminium (Al³⁺)	Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Surplus d'oxygène montré à l'XPS
Hydrogènes interstitiels (H⁻)	Au sein de l'Al ₂ O ₃ Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Détection d'hydrogène dans la couche et à l'interface grâce au SIMS
Hydroxydes interstitiels (OH⁻)	Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Détection SIMS et surplus d'oxygène mesurée à l'XPS
Anions AlSi₃O₈⁻ et AlSiO₄⁻ liés aux aluminosilicates AlO₄	Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Au sein du SiO ₂	Spectre XPS aux énergies typiques des aluminosilicates
Pièges de type accepteur (0/-)	Interface Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Mesures CV avec hystérésis lorsque polarisé en zone d'inversion
Charges positives		
Vacance d'oxygène (O⁺)	Interface SiO ₂ /Si	Basse énergie de liaison pour le SiO ₂ montrant un manque de liaisons Si-O (XPS)
Aluminiums interstitiels (Al³⁺)	Au sein de l'Al ₂ O ₃	XPS montre un surplus d'aluminium
Pièges de type donneur (+/0)	Interface SiO ₂ /Si	Mesures CV avec hystérésis lorsque polarisé en zone d'accumulation et D _{it} élevée

B) Distribution des charges à travers les structures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ avant recuit

Les analyses SIMS et XPS ont mis en évidence la présence systématique de l'oxyde d'interface SiO_2 ainsi que son rôle prépondérant dans la présence des charges. Le schéma de la Figure 5-18 illustre la dynamique des charges lors du dépôt, avant le recuit. Suite à la croissance de l'oxyde natif et des premiers cycles ALD, un oxyde de type SiO_x est généré avec une surcouche d' AlO_x qui tend vers l' Al_2O_3 lorsque son épaisseur augmente (Figure 5-18 (a)). Lors des premiers cycles, la quantité d'hydrogène susceptible de diminuer les liaisons pendantes est faible. Lorsque l'épaisseur d' Al_2O_3 est supérieure à 3 nm, une quantité plus importante d'hydrogène est injectée (provenant du précurseur d'aluminium riche en hydrogène $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$), diminuant faiblement les défauts d'interface et augmentant les charges négatives à la surface du SiO_x (Figure 5-18 (b)). Ce double phénomène est attribué à la présence d'hydrogène comblant les liaisons pendantes Si^+ et occupant des états H^- ou OH^- . C'est aussi la justification du minimum de 5 nm observé dans la littérature pour obtenir une bonne passivation [SVWZ10]. A l'interface avec le SiO_x , des composés aluminosilicates se forment et créent des anions de type $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$ et AlSiO_4^- qui contribuent à l'importante quantité de charges négatives mesurée juste après le dépôt. L'augmentation de l'épaisseur va aussi accroître le nombre de défauts intrinsèques de l' Al_2O_3 de type Al^{3+} , ceci explique la diminution de Q_{ox} avec l'augmentation du nombre de cycles (Figure 5-18 (c)). Comme la durée de croissance d'une couche de 20 nm est plus longue que celle d'une de 7 nm, une légère diffusion des hydrogènes apparaît en direction des interfaces mais la température de dépôt de 200°C est trop faible pour permettre à ce phénomène d'être dominant.

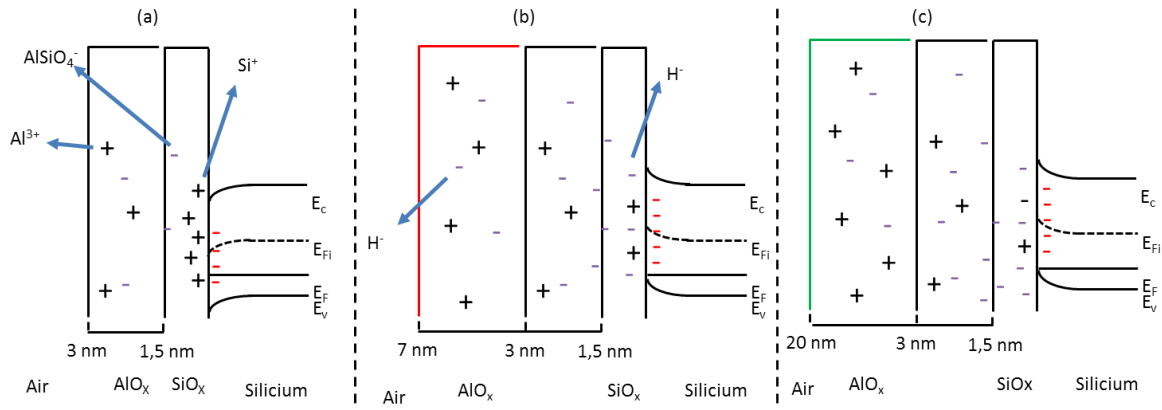


Figure 5-18 : Distribution des charges dans la structure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ lors du dépôt ALD pour 3 nm (a), 7 nm (b) et 20 nm (c)

C) Dynamique des charges à travers les couches après recuit d'activation

Une fois tous les éléments en place, un recuit va réorganiser les couches (cf. Figure 5-19). Les analyses XPS montrent le passage de la couche SiO_x vers du SiO₂ et d'AlO_x vers de l'Al₂O₃ avec toujours un surplus en aluminium. Le passage vers un SiO₂ va augmenter le nombre de charges positives et celui vers Al₂O₃ va dans le sens d'une diminution de la densité de charges grâce à la diminution des éléments vacants. Les charges de type Al³⁺ et O²⁻ vont contribuer à la formation de l'alumine stœchiométrique, toutefois la présence des hydrogènes va apporter des charges négatives avec les H⁻ ou OH⁻. Le déplacement des hydrogènes pendant le recuit est parfaitement mis en évidence par les mesures SIMS. En moyenne la densité de charges diminue avec le recuit même si à l'interface Al₂O₃/SiO₂ elle augmente. La température de 450°C pendant 15 min pour des épaisseurs comprises entre 7 et 10 nm semble être la combinaison idéale pour à la fois, obtenir suffisamment d'hydrogène pour diffuser à des interfaces proches, mais aussi réaliser le SiO₂ d'interface nécessaire à l'apparition de charges. Cet oxyde de silicium a aussi l'avantage de ne pas être trop dense et permet à l'hydrogène de passer pour diminuer la D_{it} .

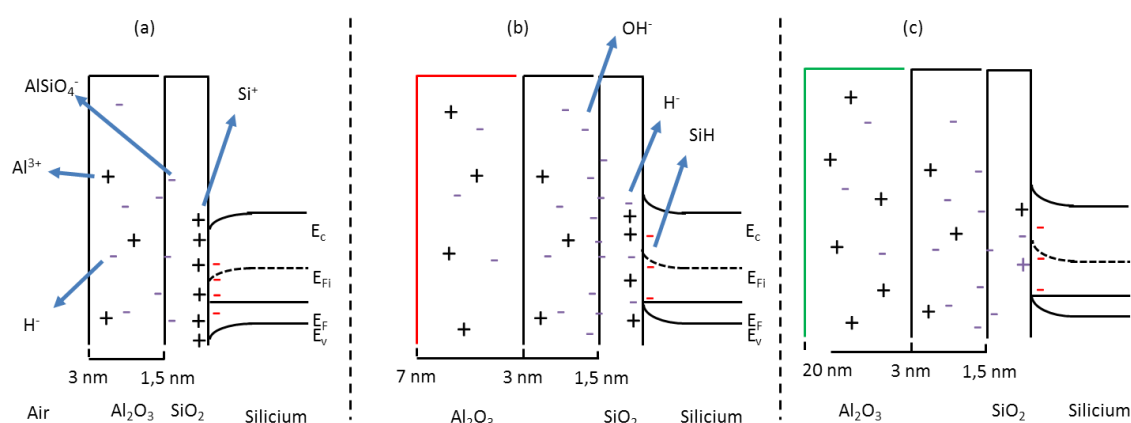


Figure 5-19 : Dynamique des charges des défauts d'interface avec l'augmentation de l'épaisseur d'Al₂O₃ et après recuit 15 min à 450°C sous N₂ pour 3 nm (a), 7 nm (b) et 20 nm (c)

IV. Hydrogénation de la couche de passivation

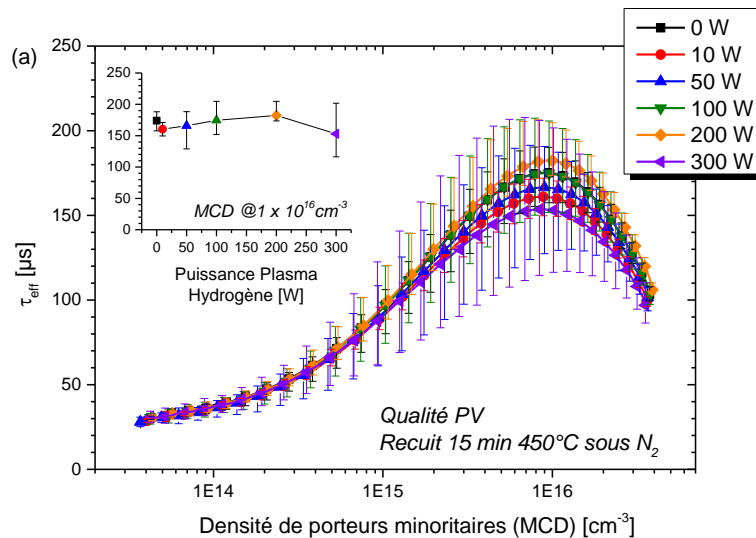
A) Plasma d'hydrogène au sein du dépôt

Suite à l'étude des charges, une expérience sur l'ajout d'un plasma d'hydrogène à l'interface Al₂O₃/SiO₂ a été réalisée. Plusieurs puissances de plasma ont été testées afin de déterminer l'énergie nécessaire à son implantation dans la couche. Les échantillons ont subi un nettoyage HF 5% puis ont été mis au repos pendant au moins 3 h afin qu'une couche de SiO₂ natif puisse croître. Ensuite, l'échantillon a subi un dépôt ALD en trois étapes. D'abord un dépôt de 30 cycles afin de réaliser la croissance du SiO₂ caractéristique de l'Al₂O₃ par ALD avec un plasma O₂ de 50 W pendant 1,5 s. Ensuite un plasma d'hydrogène à des puissances entre 0W (pas de plasma) et 300 W pendant 30 s. Enfin la couche d'Al₂O₃ est finalisée avec les 45 cycles restants, pour un total de 75 cycles aboutissant à une couche de 10 nm. L'activation de la passivation a été faite grâce à un recuit de 15 min sous N₂. L'étude a été menée sur 4 échantillons de qualité photovoltaïque.

La Figure 5-20 (a) présente une forte dispersion des mesures, en valeur moyenne un plasma d'hydrogène n'apporte pas réellement d'amélioration à la passivation de surface. En considérant l'évolution des meilleurs échantillons sur la Figure 5-20 (b), une augmentation de la durée de vie effective des porteurs de charges minoritaires est constatée. Un plasma d'hydrogène à 10 W semble avoir un effet inverse et réduit la qualité de la passivation. Une comparaison intéressante est celle entre l'absence de l'étape de plasma d'hydrogène et celle avec un plasma à 50 W. En effet les deux maximums aboutissent au même résultat. 50 W correspond à la puissance du plasma d'oxygène lors du dépôt, il est possible d'imaginer que des hydrogènes sont aussi ionisés pendant ce plasma et donc cela aboutit à une passivation de qualité équivalente.

Finalement, l'ajout d'un plasma d'hydrogène de puissance comprise entre 100 et 200 W, juste après la formation du SiO₂ d'interface, va permettre d'améliorer la passivation de surface. Cette plage de puissance semble être optimale pour injecter des hydrogènes qui permettront par la suite de corriger les défauts d'interface mais aussi d'apporter des charges négatives pour réaliser la passivation par effet de champ.

Ce comportement n'a pas été retrouvé pour les échantillons de qualité électronique dont les résultats de caractérisation sont reportés sur la Figure 5-20 (C) et pour lesquels l'ajout d'un plasma dégrade la passivation de surface. En l'absence d'analyse approfondie, il est difficile de l'expliquer. Il a été montré qu'une trop grande quantité d'hydrogène dans le silicium peut induire des défauts profonds, affaiblissant les liaisons covalentes du silicium et réduisant la durée de vie en surface [SASS10][SAZW10][JPSN87]. Les échantillons électroniques sont plus purs et moins rugueux. Une faible rugosité va générer moins de défauts de surface susceptibles de capter les hydrogènes avant qu'ils ne pénètrent dans le silicium. Une optimisation du nombre de cycles avant le plasma hydrogène devrait permettre d'obtenir des résultats équivalents à ceux obtenus sur les échantillons de qualité PV.



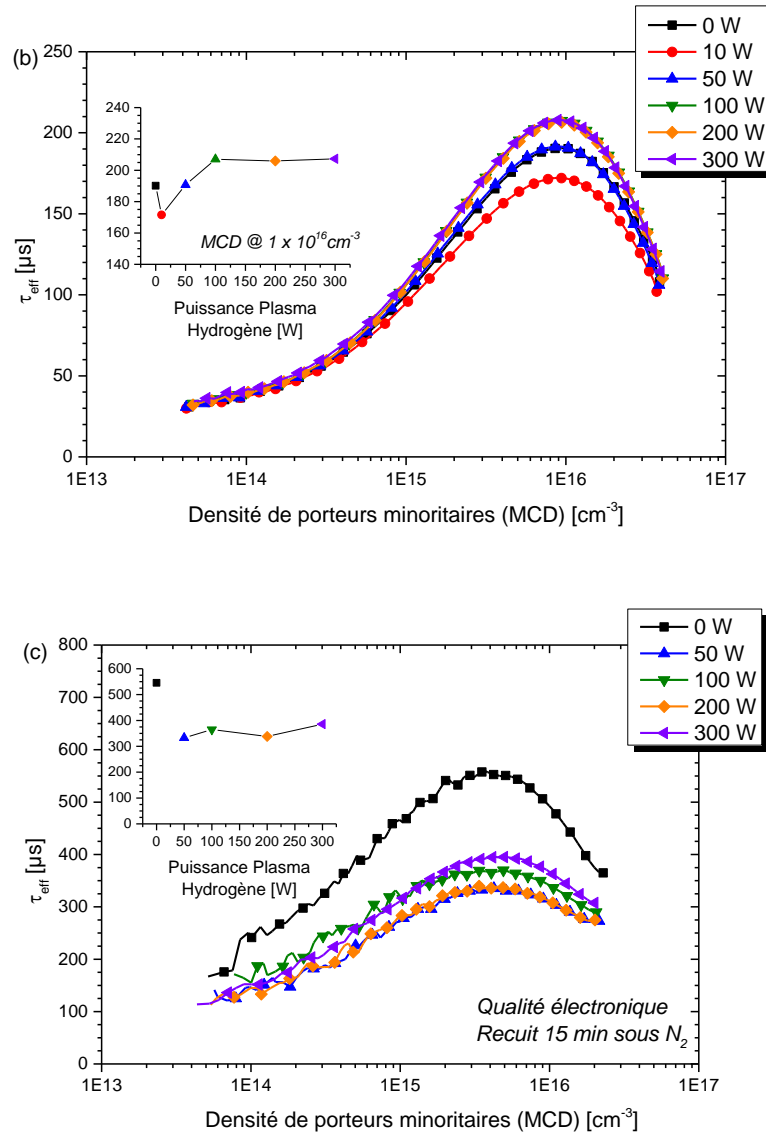


Figure 5-20 : Effet de l'ajout d'un plasma d'hydrogène lors du dépôt ALD. Etude sur échantillons de qualité PV (a) et variation des maximums (b), ainsi que l'étude sur qualité électronique (c).

B) Encapsulation ALD Plasma par ALD thermique

L'oxydant utilisé pour les dépôts thermiques est H₂O. L'utilisation de cet oxydant induit naturellement une couche d'Al₂O₃ plus riche en hydrogènes (3,6%) que celle obtenue par technique plasma (2,7%) [DESM10]. Les propriétés du SiO₂ plasma semblent expliquer son efficacité par rapport au dépôt thermique. L'idée est alors de réaliser ce SiO₂ avec 30 cycles PE-ALD et de compléter la couche avec 45 cycles en Th-ALD, pour obtenir 10 nm d'Al₂O₃. Un procédé a été développé pour réaliser le dépôt plasma et le dépôt thermique de façon consécutive sans sortir l'échantillon à l'air. Le dépôt est réalisé à 200°C avec un plasma O₂ de 50 W pendant 1,5 s pour la première phase. Les échantillons sont ensuite recuits et stabilisés sous simulateur solaire pendant plus de 12 h. Les résultats sont présentés sur la Figure 5-21.

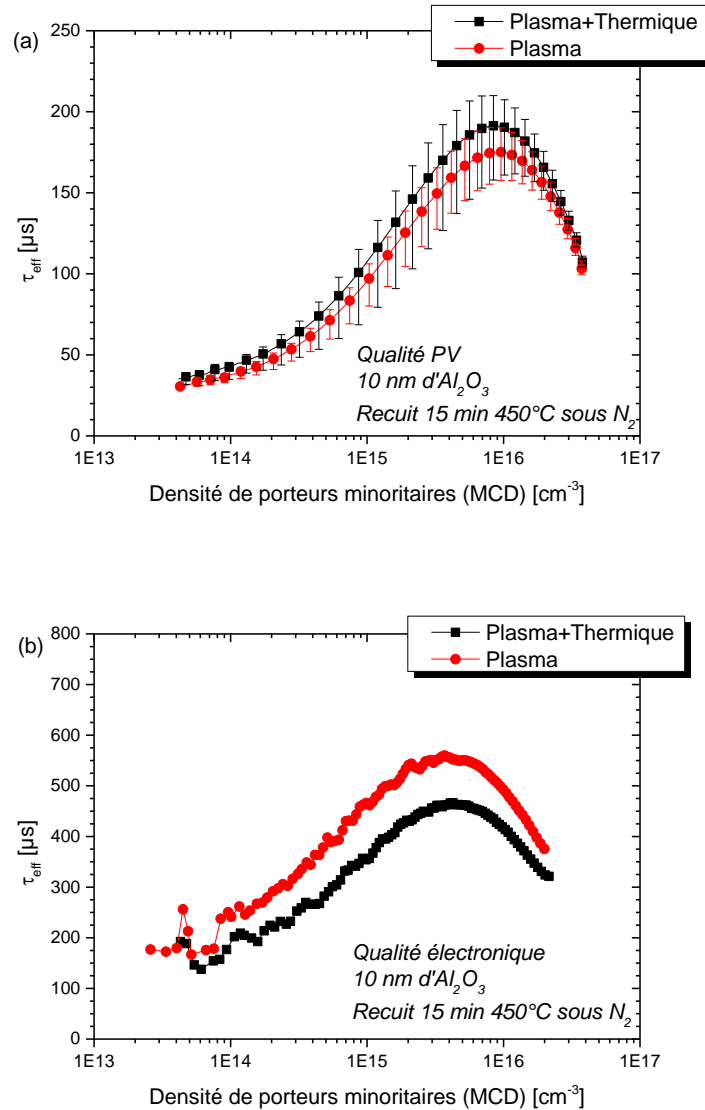


Figure 5-21 : Encapsulation de 30 cycles d' Al_2O_3 PE-ALD par 45 cycles d' Al_2O_3 Th-ALD sur échantillons de qualité PV (a) et de qualité électronique (b)

Cette fois encore, dans le cas d'échantillons de qualité PV, l'apport d'hydrogène permet une légère amélioration de la passivation de surface. La quantité de défauts et d'hydrogène en présence, associé à un SiO_2 d'interface typique de l'ALD plasma permet d'atteindre un maximum de 210 μs contre 190 μs avec le simple dépôt plasma. Dans le cas de la Figure 5-21 (b) figurant l'étude sur un Si de qualité électronique, l'encapsulation provoque l'effet inverse en diminuant la durée de vie de la même manière que vu précédemment dans le paragraphe Chapitre 5: IV. A). De même, un apport d'hydrogène trop important en l'absence de défauts susceptibles de la capter avant qu'il ne pénètre dans le silicium peut provoquer une augmentation des centres de recombinaisons en surface de celui-ci. Une épaisseur d' Al_2O_3 PE-ALD plus importante devrait pouvoir endiguer ce phénomène.

V. Conclusion du chapitre 5

L'efficacité de la passivation par Al₂O₃ réside dans la complexité et l'organisation de son interface avec le silicium incluant un SiO₂ intermédiaire. Ce SiO₂ représente la clef de voute du système sous plusieurs aspects. Premièrement, sa capacité à capter les hydrogènes en surface du silicium pour réduire les défauts de surface de celui-ci réalise la passivation chimique. Ensuite, cette même passivation est complétée par la présence d'oxygènes générant des liaisons avec le silicium en surface augmentant la durée de vie intrinsèque des porteurs minoritaires. Finalement, l'interface complexe du SiO₂ avec l'oxyde d'aluminium génère suffisamment de charges négatives pour contrebalancer les charges positives et réaliser la passivation par effet de champ. La formation de l'Al₂O₃ par ALD est, non seulement un atout en terme de conformité de la passivation sur des surfaces texturisées, mais aussi du point de vue matériaux. En effet, celui-ci peut être suffisamment poreux pour contenir la quantité d'hydrogène suffisante à la passivation après recuit.

La compréhension de la dynamique de passivation a permis de proposer des améliorations pour les échantillons de qualité photovoltaïque. Notamment grâce à un plasma d'hydrogène situé à la surface du SiO₂ induit, qui montre une augmentation de la durée de vie effective des porteurs de charges. Une deuxième suggestion réside dans l'utilisation successive des techniques PE-ALD et Th-ALD; quelques cycles PE-ALD pour former un SiO₂, suivi d'un dépôt Th-ALD permet de fournir plus d'hydrogènes. Les échantillons de qualité électronique sont eux détériorés par l'hydrogène. La meilleure qualité de leur surface permet aux hydrogènes de pénétrer dans le silicium en trop grande quantité et de diminuer les durées de vie. Une optimisation du nombre de cycles avant plasma sur ces échantillons devrait endiguer ce problème, mais ce n'était pas le but de l'étude.

Toutefois, même si la couche d'Al₂O₃ est parfaitement optimisée, son évolution lors des différentes étapes de la fabrication des cellules solaires doit être considérée. Pour les cellules de type PERC envisagées ici (projet PROTERRA), les métallisations requièrent une étape de firing, un recuit flash au-dessus de 800°C. Cette température extrême ainsi que les pâtes de sérigraphie utilisées impactent les propriétés de la couche de passivation. Aussi, une couche de SiN_x est souvent utilisée comme encapsulation. Dans le cas des cellules (bifaciales ou non) de type n, l'Al₂O₃ est utilisée en face avant (projet BIFASOL) et participe alors au caractère anti-reflet du film déposé en surface. Néanmoins, la combinaison indice et épaisseur de la couche d'Al₂O₃ ne lui permet pas de réaliser à elle seule ce caractère anti-reflet et elle est classiquement encapsulée par une couche de SiN_x. Cette encapsulation SiN_x est traitée dans le chapitre suivant.

VI. Bibliographie du chapitre 5

- [DESM10] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, M. M. Mandoc, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Comparison between aluminum oxide surface passivation films deposited with thermal ALD, plasma ALD and PECVD," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 003118–003121.
- [JPSN87] N. M. p Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, and R. J. Nemanich, "Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 8, pp. 4166–4169, Mar. 1987.
- [Mizs02] J. Mizsei, "Fermi-level pinning and passivation on the oxide-covered and bare silicon surfaces and interfaces," *Vacuum*, vol. 67, no. 1, pp. 59–67, Sep. 2002.
- [SASS10] S. Steingrube, P. P. Altermatt, D. S. Steingrube, J. Schmidt, and R. Brendel, "Interpretation of recombination at c-Si/SiN_x interfaces by surface damage," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 1, p. 014506, 2010.
- [SAZW10] S. Steingrube, P. P. Altermatt, D. Zielke, F. Werner, J. Schmidt, and R. Brendel, "Reduced passivation of silicon surfaces at low injection densities caused by H-induced defects," *Proc 25th EPSEC*, p. 1748, 2010.
- [SuLi13] D. Suh and W. S. Liang, "Electrical properties of atomic layer deposited Al₂O₃ with anneal temperature for surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 309–316, Jul. 2013.
- [SVWZ10] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, and R. Brendel, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃ /SiN_x stacks," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 000885–000890.
- [WJZN09] K. J. Weber, H. Jin, C. Zhang, N. Nursam, W. E. Jellett, and K. R. McIntosh, "Surface passivation using dielectric films: How much charge is enough?," in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, pp. 21–25.

Chapitre 6: Cas de l'encapsulation $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$

I. Introduction du chapitre 6

Une fois le procédé de dépôt de la couche d' Al_2O_3 optimisé pour la passivation de surface du silicium, il est désormais important de s'assurer de la tenue de ses propriétés lors des étapes de fabrication des cellules. Suivant le type de cellule, ces étapes peuvent être différentes, ce qui implique d'étudier le comportement de la couche de passivation à travers diverses contraintes.

En face avant, elle réalise conjointement la couche anti-réfléchissante de la cellule solaire. Il est alors usuel de l'encapsuler par une couche de SiN_x , les 10 à 20 nm d' Al_2O_3 d'indice de réfraction voisin de 1,7 ne permettant pas de réaliser la couche antireflet.

En face arrière, elle peut être soumise au dépôt des pâtes de sérigraphie et au procédé de fabrication des contacts qui requiert un recuit de firing à haute température. Les chimies mises en jeu lors de ce procédé peuvent alors complètement en modifier les propriétés et, ici aussi, une encapsulation par un film de SiN_x peut s'avérer salvateur.

L'ensemble des outils d'analyses décrits dans les chapitres précédents va donc être utilisé ici pour étudier cette bicouche de passivation $\text{SiN}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$.

II. Dépôt du $\text{SiN}_x\text{:H}$

A) Intérêt de l'encapsulation

Une première raison est de protéger la couche d'alumine. En effet, que l' Al_2O_3 se trouve en face avant ou face arrière, celle-ci est soit ablatée par endroits, soit recouverte d'une pâte d'aluminium diffusante pour la réalisation des contacts [VGTL12][BSMH10]. La pâte d'aluminium étant déposée, le recuit flash à 830°C (*firing*) est réalisé pour diffuser le contact et diminuer les résistances d'accès. Comme il sera vu par la suite, ce recuit dégrade la passivation apportée par l'alumine [RBHG11] et peut même détériorer la couche de passivation [SHSB11] avec la réduction des oxydes par l'aluminium. De ce fait, le dépôt par PE-CVD d'une couche plus dense et plus épaisse telle que du SiN_x fait office d'encapsulant de protection. Cependant l'inconvénient de l'encapsulant est qu'il favorise le phénomène de cloquage [VGUL00] comme il sera vu plus tard dans ce chapitre. Il serait intéressant d'éviter cette surcouche grâce à une optimisation du type de pâte métallique mais c'est un critère de plus pour la conception de ces pâtes qui n'est actuellement pas envisagé. Une modification du procédé de dépôt peut aussi être envisagée, par exemple, une métallisation par voie électroless ou électrolytique avec un dopage laser localisé ne nécessitera pas d'étape de firing (mais nécessitera une étape d'ablation laser).

Un deuxième intérêt de l'encapsulation est de faciliter la réalisation d'une couche anti-réfléchissante. Dans le cas de cellules bifaciales ou PERC avec émetteur type p, la couche d' Al_2O_3 est déposée sur les faces exposées à la lumière. Pour réaliser une couche anti-réfléchissante (ARC) avec seulement l' Al_2O_3 il faudrait en déposer 97 nm. Une telle épaisseur par ALD serait beaucoup trop coûteuse en temps mais aussi en coût de procédé. Le choix est fait de ne déposer que les quelques

nanomètres d'Al₂O₃ nécessaires à la passivation et de compléter l'ARC par du SiN_x:H déposé par PE-CVD.

B) Optimisation optique

Le matériau Al₂O₃ déposé par ALD a été mesuré par ellipsométrie. La partie réelle de l'indice de réfraction (Figure 6-1) a été utilisée pour calculer l'épaisseur de l'empilement Al₂O₃/SiN_x:H nécessaire pour réaliser la fonction antireflet. Une valeur nulle de la partie imaginaire, sur toute la gamme de longueurs d'onde investiguée, a été obtenue. En ce qui concerne le SiN_x:H, celui-ci a été déposé au laboratoire ICube, avec un équipement de type ECR PE-CVD présenté en annexe III.

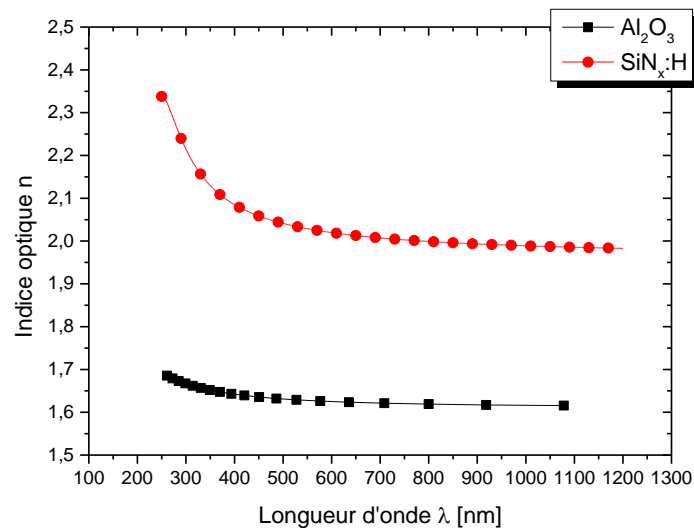
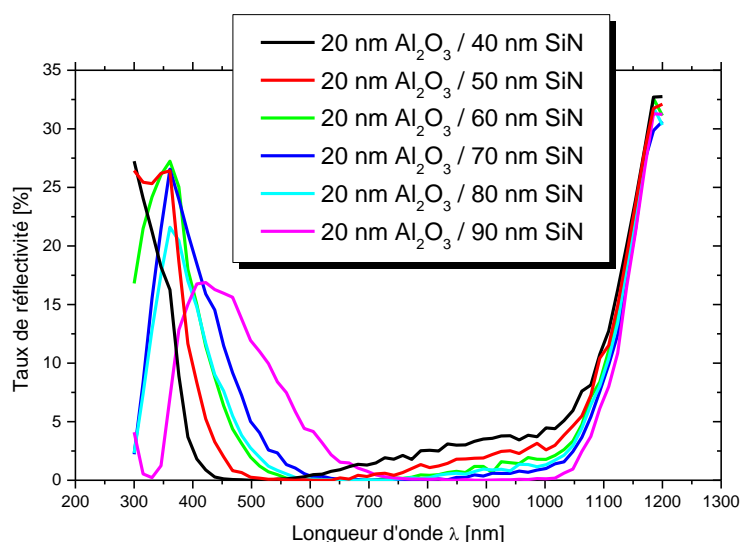


Figure 6-1 : Indice optique de la couche d'Al₂O₃ déposé par PE-ALD à 200°C et du SiN_x:H déposé par PECVD à 400°C (ICube)

Le calcul de la réflectivité a été effectué pour différents couples d'épaisseur de films Al₂O₃ et SiN_x:H tout en gardant une épaisseur de 20 nm pour le film d'Al₂O₃. La réponse spectrale simulée est donnée en Figure 6-2.

Figure 6-2 : Spectre de réflectivité pour différents empilements $Al_2O_3/SiNx:H$

Le Tableau 6-1 donne les valeurs de réflectivité effective² correspondantes; l'empilement optimal consiste en 20 nm d' Al_2O_3 et 50 nm de $SiNx:H$.

Tableau 6-1 : Réflectivité effective du bicouche $Al_2O_3/SiNx:H$

Type de couche	Réflectivité effective (%)
20 nm Al_2O_3 /40 nm $SiN:H$	4,1
20 nm Al_2O_3/50 nm $SiN:H$	3,8
20 nm Al_2O_3 /60 nm $SiN:H$	3,9
20 nm Al_2O_3 /70 nm $SiN:H$	4,2
20 nm Al_2O_3 /80 nm $SiN:H$	4,7
20 nm Al_2O_3 /90 nm $SiN:H$	5,2

Cette étude est en bonne corrélation avec celles déjà publiées [WJDC11] traitant de l'aspect antireflet de la couche $Al_2O_3/SiNx:H$ ou pour 10 nm d' Al_2O_3 l'optimum est à 65 nm de $SiNx:H$. Une épaisseur plus importante d'alumine induit logiquement moins de $SiNx:H$. De même, le programme OPAL-2 [PvOp14] de PV LIGHTHOUSE qui permet de trouver les minimums de réflectivité donne pour 20 nm d'alumine un optimum à 50 nm de $SiNx:H$.

² La réflectivité effective est calculée en intégrant la réflectivité spectrale sur l'ensemble du spectre solaire pondéré par l'amplitude AM1.5.

C) Cloquage de la couche de passivation

(a) Condition d'apparition

Les conditions d'apparition des cloques (*blistering*) ont été étudiées à travers la variation de plusieurs paramètres. Dans le cas de dépôt PE-ALD, il n'est pas possible d'observer un cloquage de la couche quelle que soit l'épaisseur d' Al_2O_3 , si tant est qu'elle soit inférieure à 50 nm, que ce soit juste après le dépôt ou après un recuit à 450°C pendant 30 min. Par contre le recuit flash à 830°C pendant 3 s génère ces bulles. La Figure 6-3 montre des images de microscopie optique sur 3 échantillons (polissage chimique) disposant de films d'alumine de 10 nm (a), 20 nm (b) et 20 nm avec encapsulation (c) et ayant subi le recuit de firing. Avant le recuit de firing, l'effet de cloquage de l'alumine n'est pas visible. En revanche, suite au firing, des bulles apparaissent. Leur nombre et leur quantité semblent dépendre de l'épaisseur d' Al_2O_3 déposée ainsi que de la présence ou non d'une encapsulation $SiN_x:H$. Les cloques ne sont pas présentes sur la Figure 6-3 (a). L'augmentation de l'épaisseur d'oxyde provoque l'apparition de cloques d'environ 2 μm de diamètre (b). Finalement, l'encapsulation par un $SiN_x:H$ accentue l'effet de cloquage en induisant des bulles de 4 à 6 μm de diamètre (c). Ceci a déjà été observé lors de précédentes études [VGLU11].

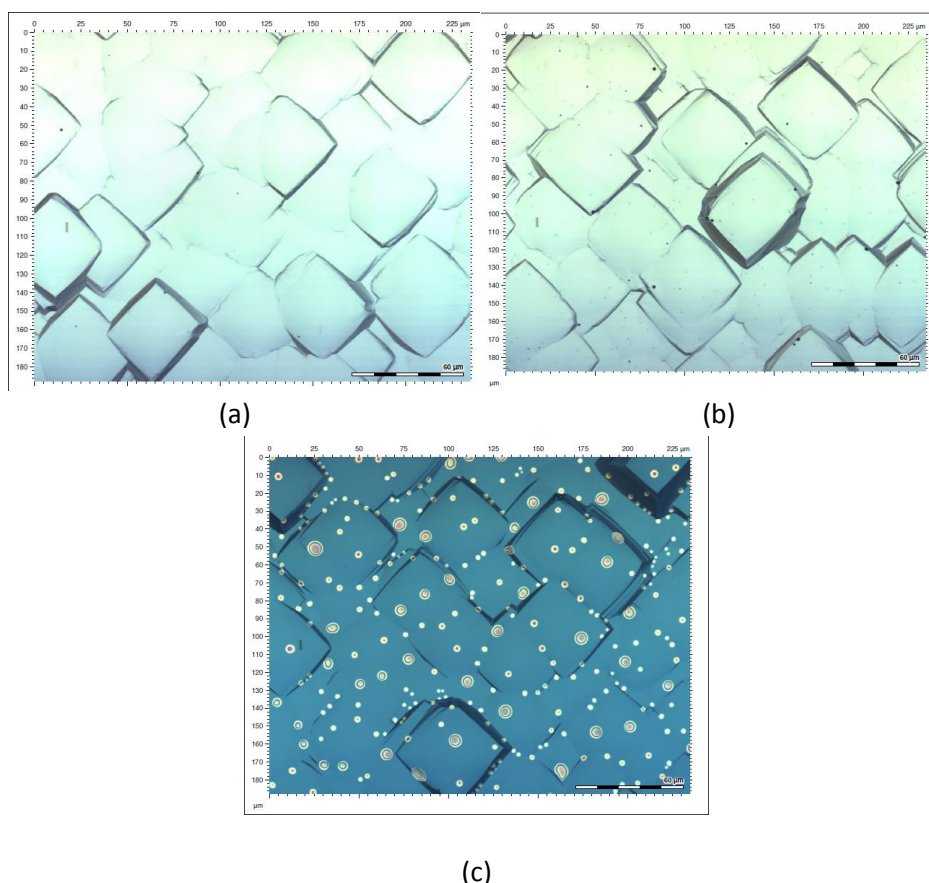


Figure 6-3 : Apparition de cloques sur échantillons avec couche Al_2O_3 (PE-ALD 200°C) de a) 10 nm, b) 20 nm et c) 20 nm avec encapsulation SiN_x de 80 nm (PVD 40 kHz à 400°C) ayant subi le firing des contacts

(b) Forme et origine des cloques

L'analyse MEB et la découpe d'une bulle issue du cloquage ont été réalisées (Figure 6-4). L'illustration (b) montre que la bulle est formée à l'intérieur de la couche d' Al_2O_3 puisque celle-ci est séparée en deux.

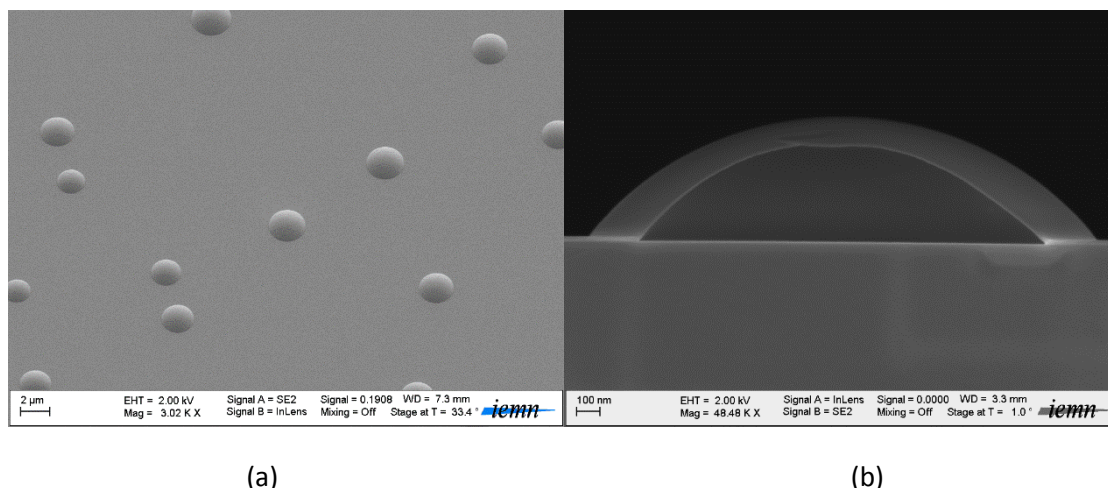


Figure 6-4 : Photographie au microscope électronique des cloques de l' Al_2O_3 . Vue du dessus (a), et vue de la tranche suite à une coupe FIB (b).

La présence de ces cloques est attribuée à un dégazage de l'hydrogène contenu dans la couche d'alumine. Un plasma d'hydrogène juste avant un dépôt de 30 nm d' Al_2O_3 , a permis de mettre en évidence l'impact de l'hydrogène. Une forte épaisseur d' Al_2O_3 favorise la présence de cloquage, même si pour un dépôt plasma ces cloques ne sont pas visibles en dessous d'une épaisseur déposée de 50 nm. L'ajout d'un plasma hydrogène juste avant les cycles ALD, agit comme une hydrogénation de surface. La couche d' Al_2O_3 vient piéger les hydrogènes de sorte que ceux-ci ne diffusent pas lors de la sortie à l'air de l'échantillon.

Après recuit de firing, pour des échantillons sans plasma d'hydrogène, les bulles ont un diamètre typique de 2 μm . Par contre ceux ayant subi le plasma hydrogène pré-dépôt présentent des cloques avec des diamètres allant jusqu'à 166 μm (Figure 6-5), entouré d'une multitude d'autres cloques, plus petites de diamètre 2 μm . La présence de cloques à grand diamètre montre le fort potentiel de l' Al_2O_3 en tant que barrière de diffusion à l'hydrogène. La présence d'une couronne sans bulles autour de la plus importante montre un effet d'accumulation des hydrogènes pendant le recuit.

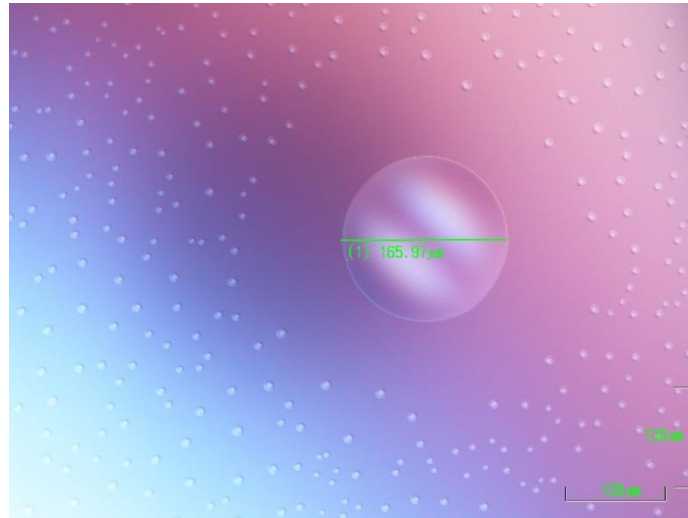


Figure 6-5 : Effet de cloquage sur un échantillon ayant subi un plasma d'hydrogène pré-dépôt d' Al_2O_3 PE-ALD de 30 nm, suivi d'un recuit de type firing. Une bulle de diamètre 166 μm est observée.

L'origine de l'apparition de ces bulles après un recuit de firing a fait l'objet de plusieurs études. La littérature confirme que l'augmentation de la température de recuit implique la présence de bulles de diamètre croissant [VGUL00]. Leur présence est liée à la diffusion de l'hydrogène dans la couche d'oxyde d'aluminium. En effet, lors du procédé de dépôt ALD une forte quantité d'hydrogène est présente comme présenté dans le chapitre 4. Celui-ci diffuse à des températures supérieures à 600°C [DESE09]. L'absence de cloques pour des épaisseurs de 10 nm, ou moins, d' Al_2O_3 est expliquée par une longueur de diffusion de l'hydrogène de 10 nm, lui permettant alors de diffuser vers l'extérieur sans détériorer la couche d'oxyde [HeGK12]. Par contre pour des épaisseurs supérieures à 10 nm, l'hydrogène reste bloqué au sein de la couche et s'accumule, formant les cloques. Toutefois l'étude de Hennen et al. [HeGK12] conclut qu'il n'y a pas de lien direct entre la détérioration de la passivation et la présence de bulles, puisqu'une augmentation de la température de recuit, sans faire apparaître de cloques, diminue également la durée de vie des porteurs de charges (Figure 6-6).

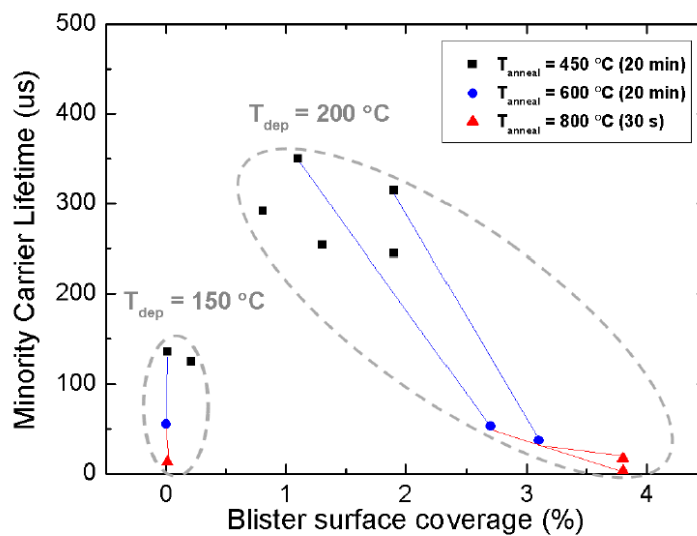


Figure 6-6 : Relation entre la présence de cloque ("blister") dans la couche de passivation et la qualité de passivation de surface par de l' Al_2O_3 ALD [HeGK12].

III. Passivation Al₂O₃/SiN_x

Les structures Al₂O₃/SiN_x:H donnent d'excellents résultats en termes de passivation de surface du silicium type-p [SVWZ10][ScVB09], et ce type de dépôt supporte bien les recuits à haute température de type firing [DESH09]. Cependant, lorsque le SiN_x:H est déposé sur l'Al₂O₃, la passivation de surface est dégradée et nécessite un dernier recuit pour retrouver sa valeur initiale, voire mieux [VWZB11].

Afin de mieux comprendre pourquoi la passivation de surface est endommagée lors du dépôt de nitrure de silicium, des mesures électriques et chimiques ont été réalisées lors des différentes étapes du processus de réalisation de la bicouche Al₂O₃/SiN_x:H. Premièrement le V_{oc} *implicite*, qui est la tension de circuit ouvert mesurée avant réalisation des contacts, ainsi que le J_{0e} , le courant de saturation de l'émetteur, donnent une vue « macroscopique » de la passivation de surface [HSSB12] (cellules avec émetteur). Ensuite, des mesures C-V réalisées sur une structure MOS [NiBr82] permettent de remonter aux Q_{eff} et D_{it} grâce aux méthodes explicitées dans les chapitres 2 et 4, qui sont respectivement liées à la passivation de surface par effet de champ et à la passivation chimique des défauts de surface [SuLi13]. Finalement, des analyses chimiques grâce à des profilages TOF-SIMS et XPS à travers toutes les structures, permettent de corréliser la dynamique des constituants avec les résultats électriques et de durée de vie des porteurs minoritaires de charge.

A) Protocole expérimental

Cette étude a été réalisée sur deux séries d'échantillons. La première série est constituée de wafers p⁺/n/p⁺ texturisés avec émetteur 60 Ω/□ (représentatifs des cellules du projet BIFASOL). Cette série est passivée avec de l'Al₂O₃ sur les deux faces, dont l'épaisseur est variable. Cette couche de passivation est recouverte de 80 nm de SiN_x:H. Cette valeur de 80 nm correspond à l'optimal de transmission le cas du SiN_x seul. Elle avait été choisie arbitrairement avant que l'optimisation optique à 50 nm ne soit faite. La symétrie de cet échantillon permet d'apprécier la passivation de surface grâce aux valeurs de J_{0e} et de V_{oc} *implicite*. Une autre série d'échantillons est constituée de substrats de type p avec polissage mécanique (représentatifs des cellules du projet PROTERRA). Une couche de 20 nm d'Al₂O₃ encapsulée par 20 nm de SiN_x:H a été déposée sur la face avant. En effet, la réalisation d'un profil XPS à travers les structures requière d'ablater celle-ci pendant la mesure. Une ablation de 80 nm reviendrait à réaliser une mesure longue, fastidieuse et sans intérêts. Pour s'assurer que les structures Al₂O₃/SiN_x:H 20 nm/80 nm et 20 nm/20 nm présentent le même comportement de passivation, un échantillon spécifique p⁺/n/p⁺ texturisé a été réalisé avec 20 nm d'Al₂O₃ et de SiN_x:H sur chaque face. Les deux séries proviennent de silicium Cz de résistivité 1 à 5 Ω.cm, orienté (100). L'épaisseur des échantillons est d'environ 180 μm. Afin de retirer l'oxyde natif, un rapide nettoyage HF précède le dépôt d'Al₂O₃. Les paramètres de dépôt dans le bâti sont ceux du chapitre 4, à savoir un plasma d'O₂ à 50 W à une température de 200°C. Le dépôt SiN_x:H est ensuite réalisé dans un bâti ECR-PECVD (présenté en annexe) à 400°C au laboratoire ICube. Deux types de recuit post-dépôt sont réalisés: un premier à 450°C pendant 30 min sous atmosphère N₂ après le dépôt de la couche Al₂O₃ et un second à 500°C pendant 5 min sous atmosphère H₂N₂ (FGA : Forming Gaz Anneal) après le dépôt de la couche SiN_x:H. Le déroulement du processus de réalisation et d'analyse des échantillons est résumé dans le Tableau 6-2. Avant l'étape de mesure, les échantillons sont découpés en trois pour s'assurer que les mesures soient faites sur le même type d'échantillons et permettre la comparaison des résultats.

Tableau 6-2 : Procédés de réalisation et d'analyse des échantillons

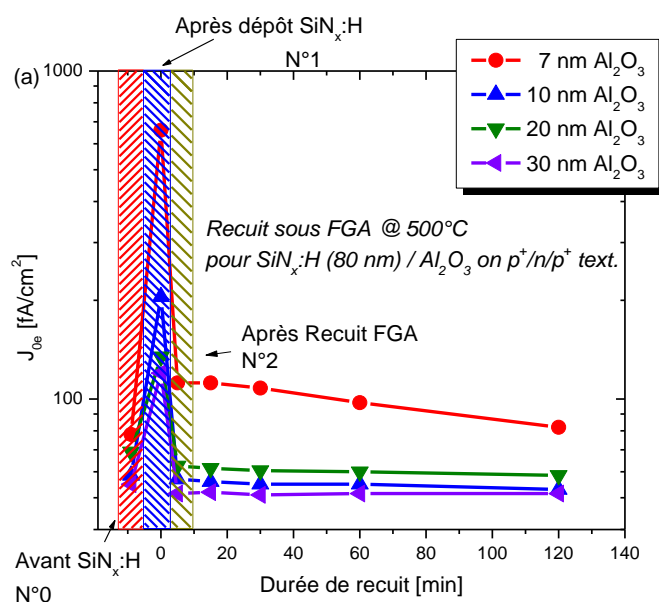
N°	Al_2O_3	Recuit 450°C N_2	Découpe en 2 et dépôt $SiN_x:H$	Recuit 500°C FGA	Analyse
ref	20 nm	x	x	x	XPS, SIMS, C-V
0	20 nm	30 min	x	x	XPS, SIMS, C-V
1	20 nm	30 min	20 nm $SiN_x:H$	x	XPS, SIMS, C-V
2	20 nm	30 min	20 nm $SiN_x:H$	5 min	XPS, SIMS, C-V

Les mesures C-V ont été réalisées sur des structures MOS, identiques à celles du chapitre 4. Le même type de banc a été utilisé pour les mesures de cette étude. Les profils XPS et TOF-SIMS sont réalisés en gravant la structure. Les mesures de durée de vie sont là encore faites avec la technique QSS-PCD via l'équipement Sinton WCT 120.

B) Resultats

(a) Efficacité de la passivation

Les échantillons possédant un émetteur sur chaque face ont été qualifiés par le V_{oc} implicite et la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} (vu dans le chapitre 2) Les mesures sont données sur la Figure 6-7, et les valeurs de J_{0e} sont celles du Sinton divisées par deux car l'échantillon possède deux émetteurs.



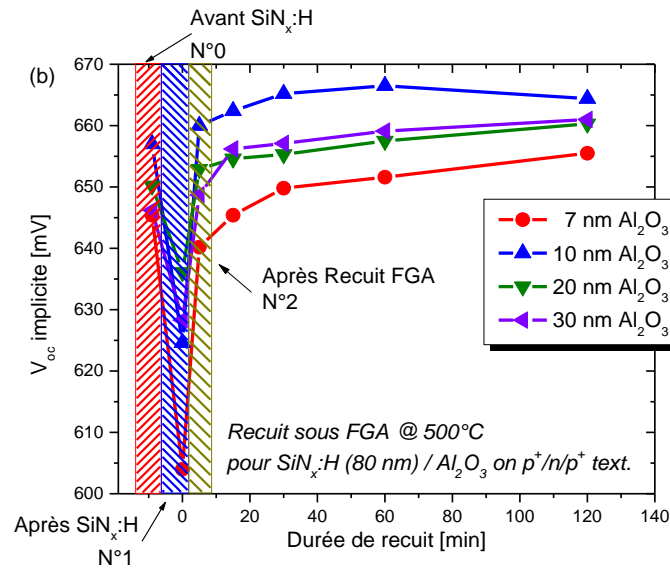


Figure 6-7 : Evolution de la qualité de la passivation de surface tout au long du processus du dépôt des couches via le suivi de la densité de courant de saturation de l'émetteur J_{0e} (a), et la tension de circuit ouvert implicite V_{oc} (b)

Avant le dépôt du $SiN_x:H$, la valeur du $V_{oc_implicit}$ est élevée avec un faible J_{0e} , ce qui montre une bonne passivation de surface. Cependant, lorsque le dépôt $SiN_x:H$ a été effectué, une dégradation des valeurs est observée: le $V_{oc_implicit}$ chute d'environ 40 mV et le J_{0e} gagne au minimum une décade. Un recuit supplémentaire est nécessaire pour retrouver, voire même légèrement améliorer, la passivation de surface. L'évolution de la qualité de la passivation avec l'épaisseur d' Al_2O_3 est la même avec ou sans encapsulation. Ceci montre l'importance du développement d'une excellente couche Al_2O_3 avant tout autre traitement. Il résulte donc, en accord avec le chapitre 4, que 10 nm d'alumine représente un optimum. La Figure 6-8 présente la variation du $V_{oc_implicit}$ lors du processus de passivation, pour les échantillons avec 20 nm d' Al_2O_3 et 20 nm de SiN_x . Même si les épaisseurs diffèrent de celles des échantillons de la Figure 6-7, l'évolution du $V_{oc_implicit}$ est la même.

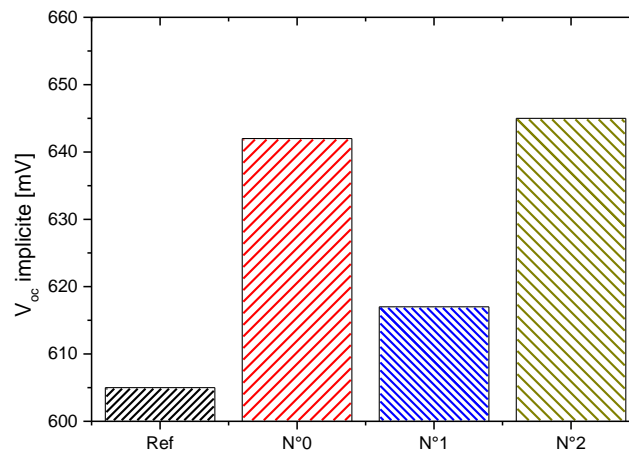


Figure 6-8 : Décroissance de la qualité de la passivation de surface sur un échantillon 20 nm Al_2O_3 / 20 nm $SiN_x:H$.

(b) Charges et défauts d'interface dans l'Al₂O₃/SiN_x:H

Comme vu dans les chapitres précédents, les mesures C-V permettent de remonter aux valeurs de la densité de charges effectives Q_{eff} et de défauts d'interface D_{it} . Les méthodes d'extraction ainsi que les précautions à prendre quant à la véracité de la mesure sont expliquée dans le Chapitre 5: II. B) (a). Avant d'extraire les paramètres électriques, il est intéressant de regarder le phénomène d'hystérésis qui apparaît sur les courbes C-V de la Figure 6-9. En effet, ce phénomène est relié à la présence de pièges aux interfaces, expliqué plus en détail dans le chapitre 5. Pour mieux visualiser le comportement de l'hystérésis, la tension de bande plate V_{fb} a été relevée sur chaque courbe. L'écart de tension de bande plate entre les courbes, ΔV_{fb} , donne l'évolution de l'hystérésis. Puisque l'hystérésis dépend aussi des valeurs de la polarisation maximale, la plage de tension une fois la tension de bande plate dépassée est gardée constante, à savoir +1V. La diminution du ΔV_{fb} pour les échantillons N°0 et 2 montre que les recuits diminuent le nombre de pièges aux interfaces et que le dépôt SiN_x:H en génère.

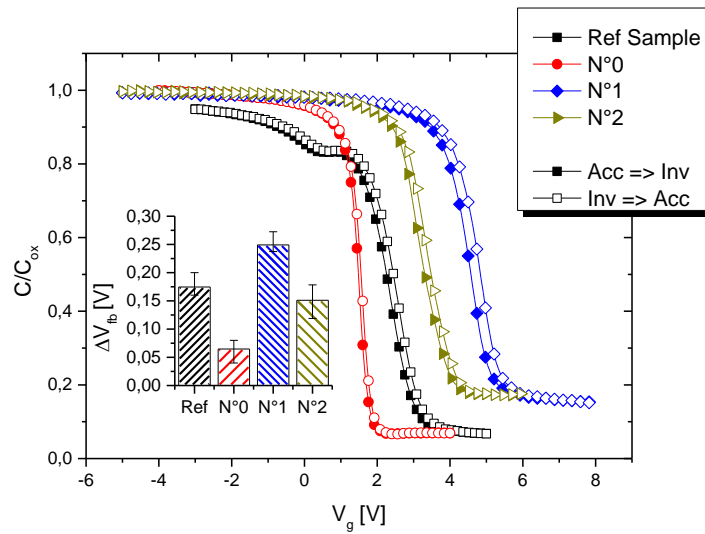


Figure 6-9 : Hystérésis des courbes C-V après chaque étape de recuit.

L'extraction des valeurs de densités de charges effectives est donnée sur la Figure 6-10.

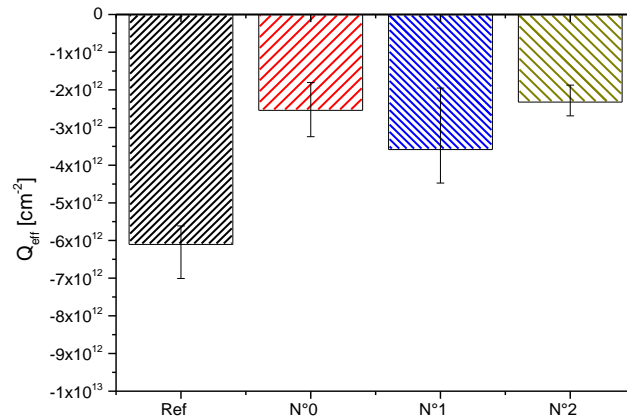


Figure 6-10 : Evolution de la densité de charges effectives pour chaque étape du processus de passivation par Al₂O₃/SiN_x:H

L'échantillon référence, avec seulement l'oxyde d'aluminium non recuit, présente la plus haute densité de charges effectives en absolu. Le recuit d'activation de l'Al₂O₃ à 450°C réduit la quantité de charges négatives. Le dépôt du nitrure de silicium va augmenter à nouveau la densité de charges effectives avant que celle-ci ne soit finalement réduite de nouveau par le recuit final à 500°C. Néanmoins, Q_{eff} est toujours de l'ordre de $-2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (voir Chapitre 1: IV. C) (b)) et la passivation par effet de champ ne devrait donc être que très peu modifiée.

A partir des mesures C-V et en utilisant la méthode de Terman, la densité de défauts d'interface est extraite à travers tout le gap du silicium (Figure 6-11). Ce type de défaut est situé en surface du silicium à son interface avec l'oxyde de silicium induit lors du dépôt ALD.

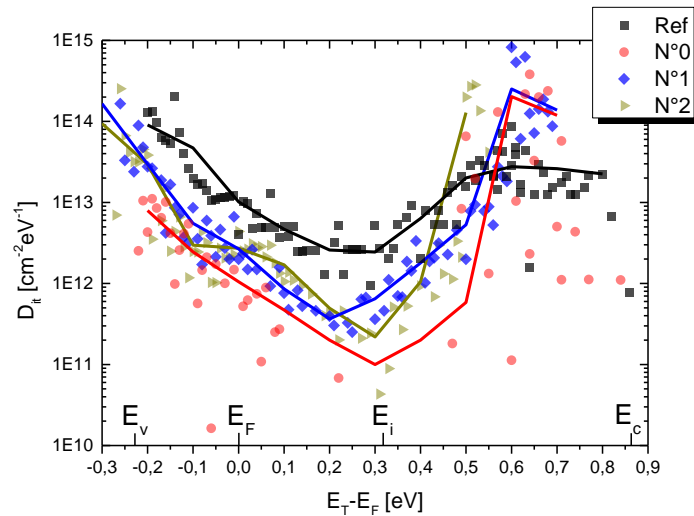


Figure 6-11 : Densité de défauts d'interface en fonction de leur position dans le gap du silicium.

Dès le premier recuit, une forte diminution (au moins 1 ordre de grandeur) des D_{it} à travers le gap est observée. Le dépôt de SiN_x:H ainsi que le dernier recuit impactent peu les valeurs de D_{it} . Le minimum de densité de défauts d'interface est observé au milieu du gap pour toutes les étapes du procédé.

(c) Analyse SIMS

Pour donner une explication plus précise du comportement des éléments mis en jeu au sein de la structure SiN_x:H/Al₂O₃/SiO₂/Si, un profil SIMS a été réalisé. La caractérisation SIMS donne la localisation relative des éléments ainsi que la variation de quantification entre deux échantillons. Toutes les courbes de la Figure 6-12 sont normalisées par le profil du silicium.

Le SIMS montre clairement le fort taux d'hydrogène présent dans la couche de SiN_x:H sur la partie supérieure de la structure. Dans l'Al₂O₃, le niveau d'oxygène reste constant pour tous les échantillons. Après le recuit d'activation à 450°C, la quantité d'hydrogène au sein de l'alumine diminue au profit de l'interface Al₂O₃/SiO₂. Cette migration vers les interfaces avait déjà été remarquée pour le film Al₂O₃ seul (voir chapitre 4-VI.4.C.a). Ensuite, le dépôt du nitrure de silicium hydrogéné vient enrichir l'alumine d'hydrogène et cette fois au détriment de l'interface. Finalement le dernier recuit vient à nouveau replacer les hydrogènes à l'interface en densifiant la couche d'Al₂O₃ comme le montrent les

mesures AFM du Chapitre 7: II. C). Chaque étape de recuit permet à l'hydrogène de diffuser aux interfaces et plus spécialement à l'interface Al_2O_3/SiO_2 où une forte densité de pièges est présente.

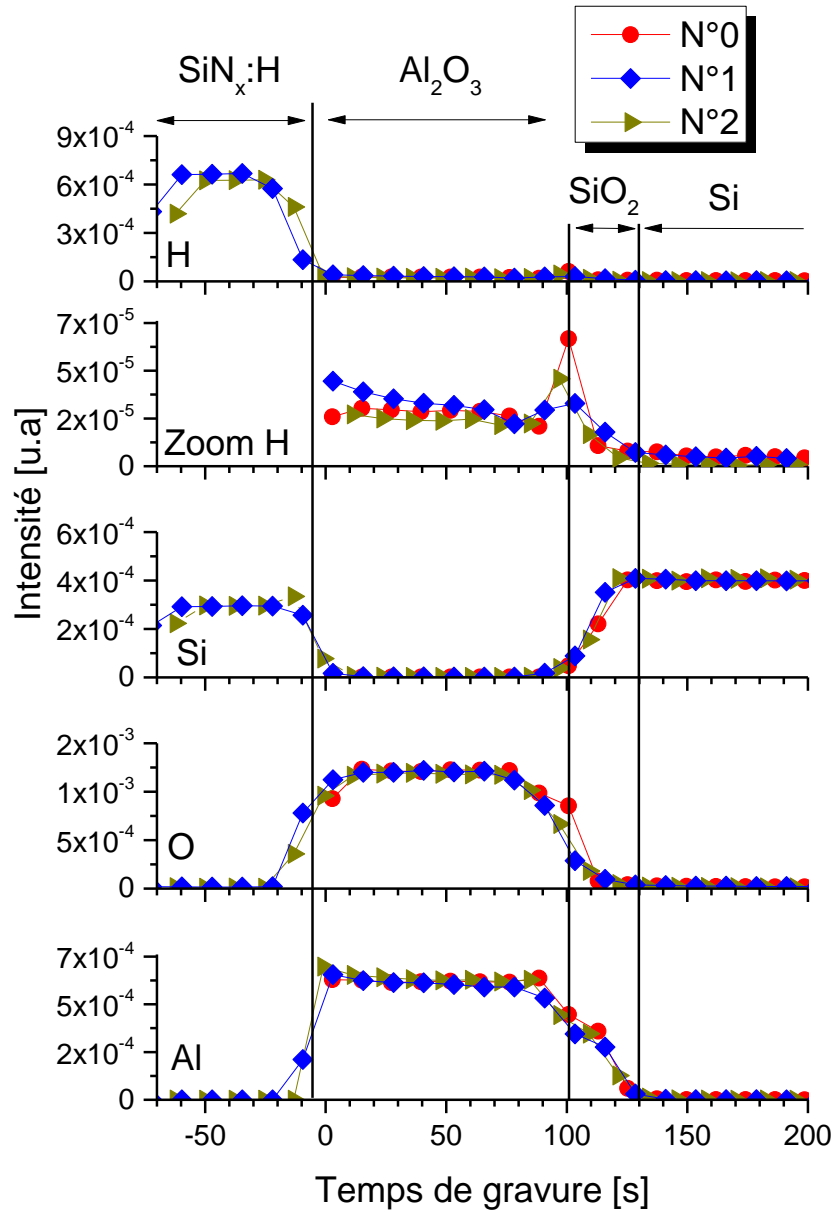


Figure 6-12 : Profils SIMS sur les différentes étapes du procédé pour les éléments hydrogène, silicium, oxygène et aluminium. Un zoom sur le profil hydrogène est représenté pour la mise en valeur du comportement à l'interface Al_2O_3/SiO_2 .

(d) Profilages XPS

Les échantillons ont aussi fait l'objet d'études via un profilage XPS réalisé après chaque étape. Celui-ci permet de mettre en évidence l'évolution des liaisons au sein des différentes couches mais aussi à leurs interfaces. Un exemple est donné afin de comprendre la lecture et interprétation des graphiques

(1) Exemple du silicium $Si2p$

L'étude la composition chimique grâce à une mesure XPS, tout en gravant le matériau permet d'établir l'évolution des liaisons au sein de la structure. Le tracé de tous les spectres en fonction de la durée de gravure donne la Figure 6-13. Dans l'étude des courbes XPS, le critère intéressant est le décalage en énergie du maximum de chaque pic, ainsi que l'évolution du maximum. L'exploitation des courbes se fera donc grâce à la projection sur le plan X-Z pour situer les différentes interfaces, ainsi que la projection des maximums, qui permet aussi d'obtenir les pourcentages atomiques, sur le plan X-Y pour visualiser les décalages des énergies de liaison. Comme expliqué dans le Chapitre 2: III. A), ces décalages sont relatifs à la création de liaisons avec des éléments plus ou moins électronégatifs.

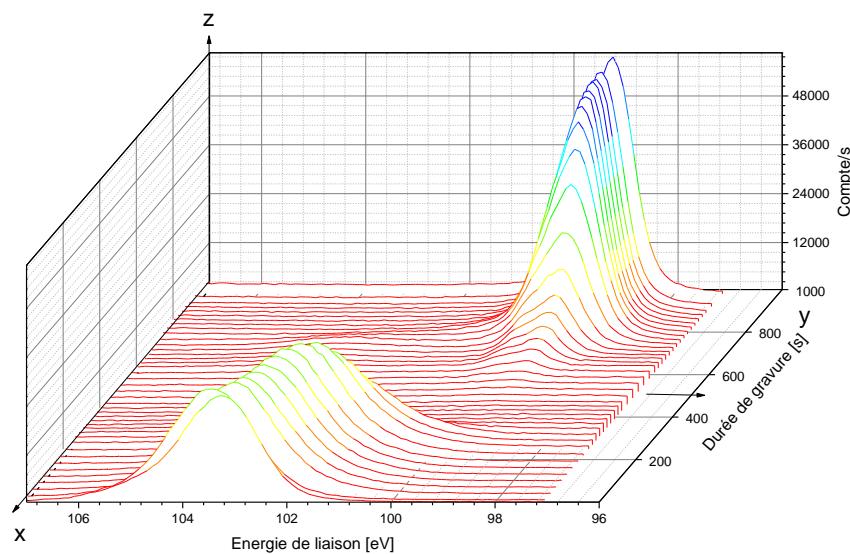


Figure 6-13: Spectres XPS du silicium $Si2p$ à travers une structure $Si/SiO_2/Al_2O_3/SiNx:H$.

(2) Positions des interfaces et pourcentages atomiques

A puissance de gravure constante, le temps de gravure des différents matériaux est (légèrement) différent suivant leur composition, la situation des différentes couches et interfaces ne peut donc se faire directement par le suivi temporel, sans pour autant que ce dernier soit trop disproportionné. Afin de pouvoir comparer les profils, ceux-ci sont tous superposés de manière à ce que les siliciums cristallins soient confondus. La position des interfaces est déterminée par rapport à la valeur à mi-hauteur de l'amplitude. Le tracé du maximum des spectres en fonction de la durée de gravure permet alors de donner la position des interfaces des structures ainsi que le pourcentage atomique de chaque élément (Figure 6-14). Toutefois, la taille du spot de détection XPS est à prendre en compte lors de l'apparition d'une nouvelle couche. En effet, l'XPS a une profondeur d'analyse entre 5 et 10 nm ce qui

permet de voir un élément 5 à 10 nm avant que celui-ci ne soit gravé. C'est effet est important pour le positionnement de la couche d'interface SiO_2 . Sur la Figure 6-14 (d) le maximum de détection du pic SiO_2 du spectre $Si2p$ est donné. Le maximum correspond au moment où il y a le maximum de signal et donc donne la meilleure approximation de la position de la couche d'interface. Cette couche s'arrête lorsque l'aluminium n'est plus détecté.

Ceci montre une forte croissance du SiO_2 lors du premier recuit, puis une légère augmentation ensuite à chaque étape du processus. Un point intéressant qui vient corroborer les analyses de la Figure 5-16 du chapitre 5, est la forte présence d'aluminium dans cette couche comme illustré par la Figure 6-14 (a). L'augmentation de l'épaisseur de SiO_2 incorpore de plus en plus d'aluminium au sein de celui-ci.

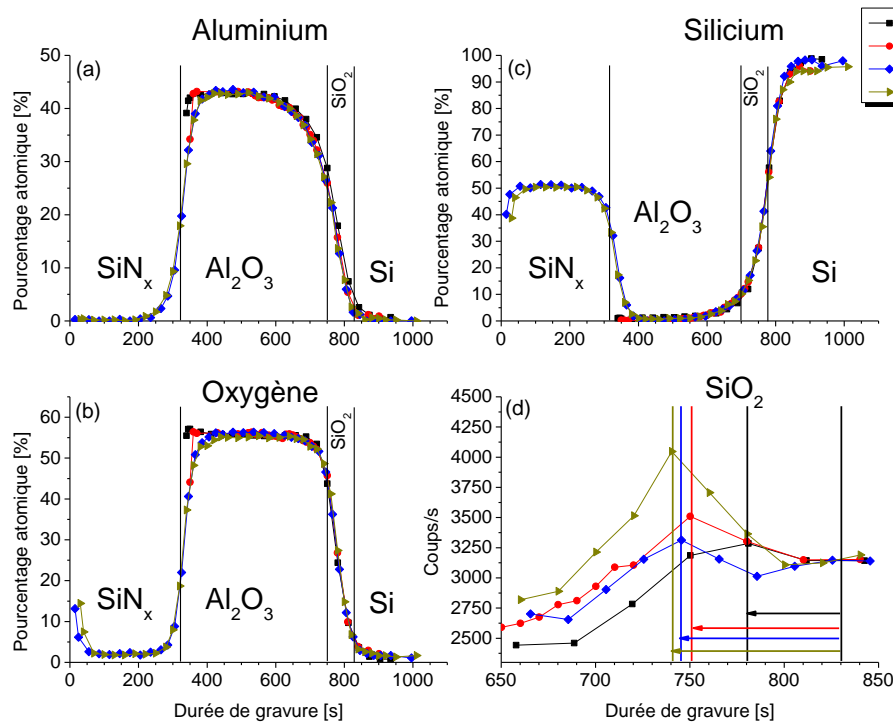


Figure 6-14 : Position des interfaces et pourcentages atomiques au sein de la structure $Si/SiO_2/Al_2O_3/SiNx$: H

(3) Energies de liaisons

Une fois les interfaces identifiées, il est possible de superposer les énergies de liaison mesurées aux énergies de liaisons de chaque élément, susceptible de constituer les couches de part et d'autre de celles-ci. Les courbes de la Figure 6-15 sont le résultat de la projection du maximum des spectres sur le plan X-Y de la Figure 6-13 sur laquelle sont figurées les énergies de liaisons typiques des éléments en jeu.

L'augmentation de l'énergie de liaison de l' $Al2p$ au sein de la couche d'alumine s'explique avec l'augmentation du nombre de liaisons avec l'oxygène dans la couche. Comme l'oxygène est plus électronégatif que l'aluminium, il provoque un fort décalage de l'énergie de liaison. A l'interface avec le SiO_2 , le silicium apparaît. Puisque la différence d'électronégativité entre l'aluminium et le silicium

(Si-Al: 0,3) est plus faible qu'entre l'oxygène et l'aluminium (O-Al: 1,8) l'énergie de liaison de Al2p diminue. Il est à noter que l'hydrogène est aussi plus électronégatif que l'aluminium et le silicium. Cependant la différence est faible (H-Al: 0,6 et H-Si: 0,3), donc l'hydrogène est lui aussi susceptible de générer des décalages mais d'amplitude plus faible.

L'impact principal du premier recuit se situe au niveau de l'oxyde de silicium, où celui-ci croît en épaisseur et s'ordonne en se rapprochant d'un SiO₂ typique (Figure 6-15 d)). Le dépôt de la couche SiN_x:H va aussi impacter l'interface en augmentant l'épaisseur de SiO₂ mais plus faiblement que le recuit d'activation de l'Al₂O₃. Une très légère diminution de l'énergie de liaison du SiO₂ est observée. Par contre, le dépôt ne modifie pas la nature des liaisons au sein de l'Al₂O₃. Finalement le dernier recuit vient fortement modifier la nature du SiN_x:H ainsi que celle de l'Al₂O₃. L'augmentation de l'énergie des liaisons après le dernier recuit montre la création de liaisons entre les éléments, et donc moins d'éléments vacants ou interstitiels.

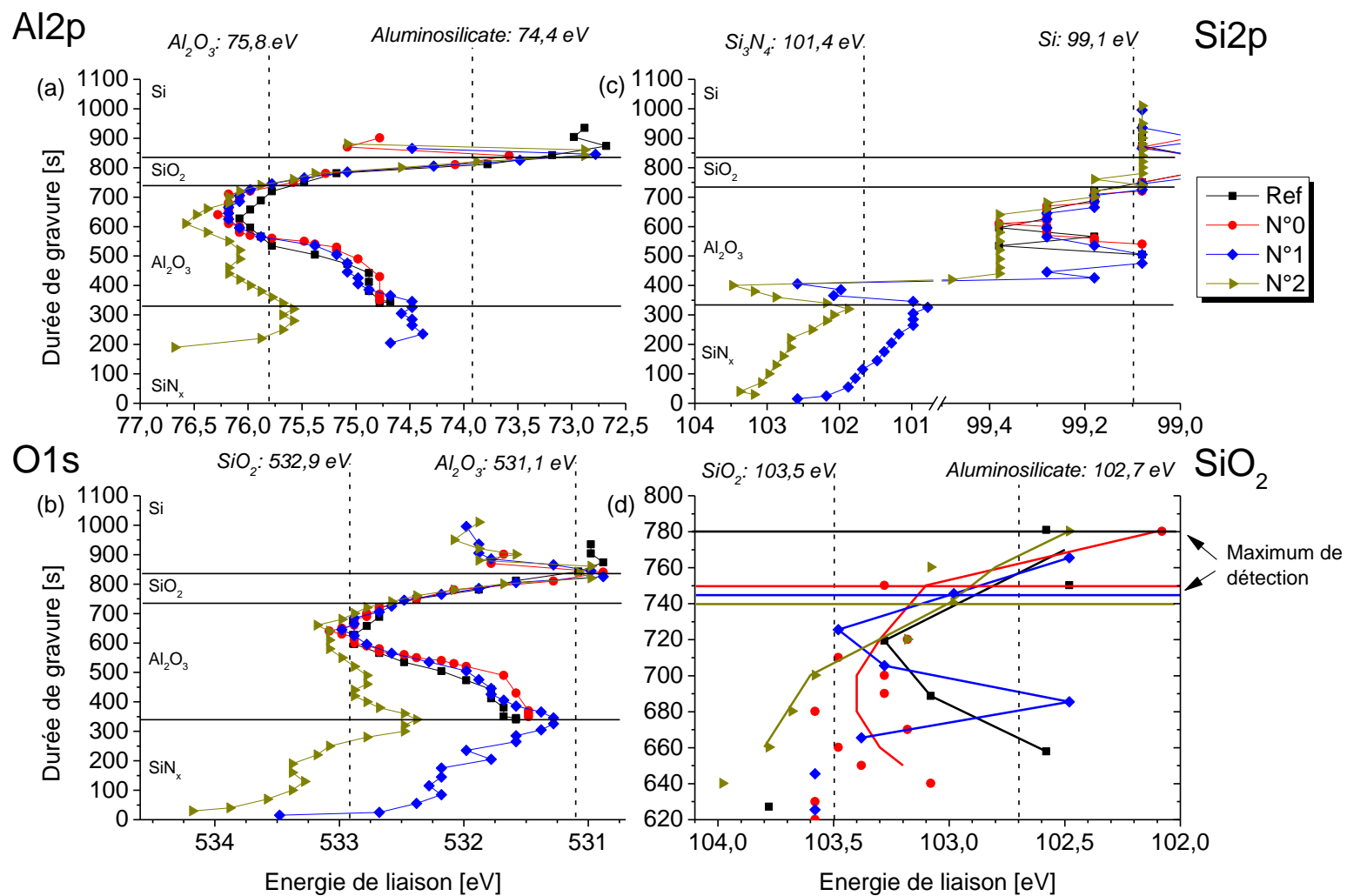


Figure 6-15: Impact des étapes du procédé de fabrication du bicouche $Al_2O_3/SiN_x:H$ sur la position des pics XPS des principaux éléments

IV. Dynamique de passivation

L'analyse globale des durées de vie, reliée aux mesures chimiques et électriques au plus proche des interfaces, permet d'esquisser une compréhension de la dynamique de passivation dans le cas d'une encapsulation de l' Al_2O_3 par du $\text{SiN}_x\text{:H}$.

Les états "juste déposé" (échantillon "Ref") et "après le recuit d'activation" (échantillon "N°0") ont déjà fait l'objet de discussions dans le chapitre précédent, et la dynamique de l'interface a été expliquée en relation avec la qualité de la passivation de surface. Cependant, cette passivation est altérée lors de l'encapsulation par un nitrure de silicium hydrogéné. Pour aider à la compréhension, la

Figure 6-16 récapitule les principaux relevés des Figure 6-12, Figure 6-13 et Figure 6-14. Le résultat d'analyse SIMS de la

Figure 6-16 (a) montre une sensible augmentation de la quantité d'hydrogène dans l'alumine accompagnée d'une décroissance à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Cette décroissance est constatée lors d'un recuit de plus de 30 min. Comme le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ se fait à une température (400°C) proche de celle du recuit d'activation (450°C), certains hydrogènes doivent acquérir l'énergie suffisante pour diffuser à travers l'alumine. Ensuite, la mesure XPS de la

Figure 6-16 (c) montre le décalage de l'oxyde de silicium vers l'alumine, accompagné d'une diminution de l'énergie de liaison du SiO_2 typique de la rupture de liaisons Si-O (

Figure 6-16 (b)). Ces liaisons pendantes sont d'autant plus de pièges pour les électrons qui passent par effet tunnel, dont le résultat est l'hystérésis des courbes C-V. La faible diminution du taux d'hydrogène à l'interface explique la légère augmentation des D_{it} . Ceci est accompagné de la rupture de liaisons dans le SiO_2 réalisant l'augmentation de la densité de charges effectives. Cependant, la prédominance de la passivation chimique sur la passivation par effet champ suffit à rendre visible la croissance des D_{it} et donc la diminution de la passivation de surface.

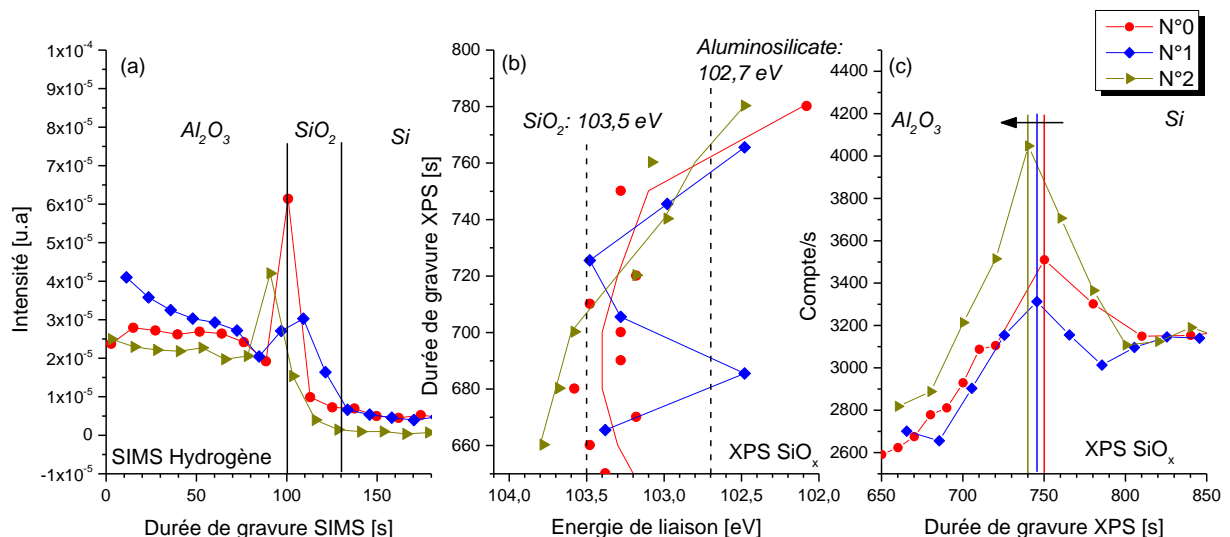


Figure 6-16 : Récapitulatif des profils SIMS de l'hydrogène (a), Energie typique du SiO_x (b) et le maximum de détection du SiO_x en fonction de la gravure XPS (c).

Le recuit final montre une organisation générale de l'ensemble de la structure comme récapitulé sur la Figure 6-17. Le $\text{SiN}_x\text{:H}$ est d'abord fortement impacté, puisque les mesures XPS Figure 6-17 (b) montrent la formation de liaisons entre le silicium et le nitrure dont la différence d'électronégativité est élevée (N-Si: 1,1). Ce qui

explique en grande partie le décalage de plus 1 eV. La contribution de quelques oxygènes et hydrogènes favorise ce décalage des spectres XPS du silicium. Cette forte variation dans le $\text{SiN}_x\text{:H}$ va alors impacter l' Al_2O_3 en faisant remonter aussi ses énergies de liaisons Figure 6-17 (a). D'après le SIMS

Figure 6-16 (a), la couche d'alumine va se densifier en perdant les hydrogènes apportés avant recuit. Ces même hydrogènes diffusent à l'interface et diminuent les D_{it} ainsi que les pièges de l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. L'XPS montre la formation de liaisons avec l'oxygène dans l'alumine (Figure 6-17 (a)). La formation de ces liaisons va dans le sens de la diminution de la densité de charges effectives de la structure. Cependant, avec le recuit, l'interface d'oxyde de silicium croît ce qui tend à générer d'autant plus de liaisons Al-O-Si, et donc des structures aluminosilicates susceptibles de générer des anions.

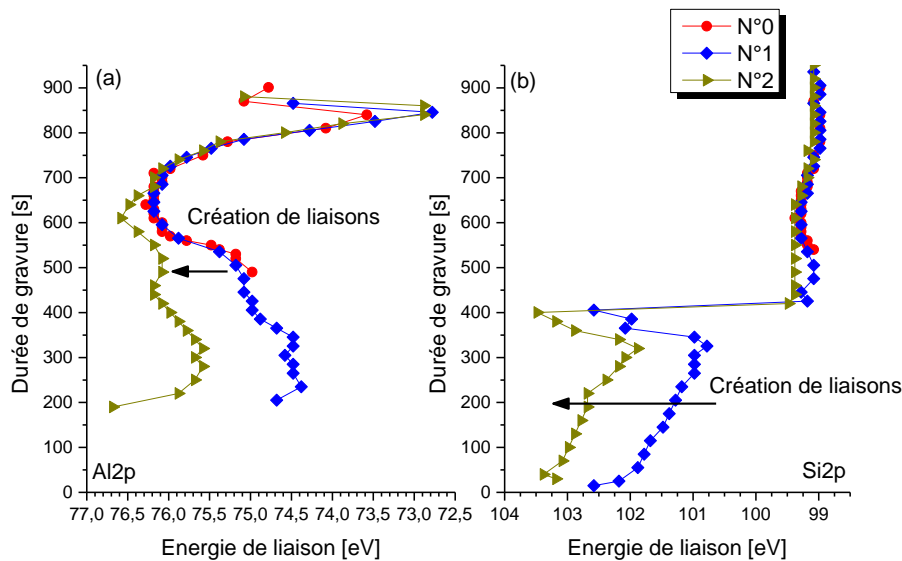


Figure 6-17 : Récapitulatif de la variation des énergies de liaisons de l' $\text{Al}2p$ et $\text{Si}2p$ en fonction de la profondeur de gravure

A) Bilan et pistes d'amélioration

En résumé la dégradation de la passivation de surface de la couche d' Al_2O_3 lors de l'encapsulation par un film de $\text{SiN}_x\text{:H}$ est inhérente au procédé de dépôt qui induit la diffusion des hydrogènes situés à l'interface et augmente le nombre de liaisons pendantes. Le post-recuit à une température de 500°C , supérieure à la température de dépôt, permet à la fois la formation de liaisons au sein de la structure, une augmentation de l'épaisseur du SiO_2 d'interface vers l'alumine, ainsi que la diffusion des hydrogènes contenus dans le $\text{SiN}_x\text{:H}$ à travers l' Al_2O_3 . Le SiO_2 se retrouve alors enrichi en hydrogène et en aluminium, réduisant ainsi la densité de défauts d'interfaces ainsi que les pièges. Une densification générale de la structure est observée.

Il a été montré dans le Chapitre 5: IV que l'apport d'hydrogène à une puissance optimisée permet d'améliorer la passivation de surface. Les profils XPS ont aussi mis en lumière le rôle de l'aluminium présent dans le SiO_2 . Cet aluminium semble être la source de l'efficacité accrue de la couche de SiO_2 induite lors du dépôt ALD vis à vis de couches de SiO_2 déposées par d'autres techniques. Lors du dépôt de la couche d' Al_2O_3 , une augmentation du temps de cycle d'injection du TMA pourrait permettre d'augmenter la densité de charges effectives ainsi que de diminuer les défauts. Ensuite, un dépôt du

SiN_x:H à une température de l'ordre de la température de dépôt de l'alumine éviterait le dégazage de l'hydrogène à l'interface tout en gardant le SiO₂ d'interface suffisamment poreux. Un recuit final à 500°C sous FGA permettrait à la couche de se densifier tout en captant un maximum d'hydrogène de la part de l'Al₂O₃ et du SiN_x:H, ce qui devrait aboutir à l'amélioration de la passivation.

V. Conclusion du chapitre 6

L'étude de la passivation de surface par Al₂O₃/SiN_x:H a montré que les conditions de dépôt du SiN_x:H réduisent fortement, la durée de vie effective des porteurs en vidant l'interface de ses hydrogènes, ainsi qu'en cassant les liaisons formées au préalable lors du recuit d'activation. Un traitement thermique permet de corriger ces dégradations en apportant de nouveaux hydrogènes à travers l'alumine, depuis le SiN_x:H vers le SiO₂. Celui-ci s'en retrouve hydrogéné en plus d'un enrichissement à l'aluminium. La passivation est alors régénérée voire améliorée. Effectué à 500°C sous H₂N₂, ce recuit post-dépôt SiN_x:H est donc essentiel. Une durée de 5 min permet de retrouver l'état de passivation antérieur, une durée supérieure, de l'ordre de 30 min, permet même d'en améliorer la qualité. Des pistes d'améliorations quant à l'amélioration de ce type de passivation ont été proposées.

Comme d'autres études précédentes, suivant le taux d'hydrogène présent ou la température de recuit, le "blistering", apparition de cloques, a été observé dans les couches de passivation. Toutefois il n'a pas été prouvé que ces cloques nuisent à la passivation de surface lorsque celle-ci est considérée au niveau d'une cellule globale.

VI. Bibliographie du chapitre 6

- [BSMH10] R. Bock, J. Schmidt, S. Mau, B. Hoex, and R. Brendel, "The Concept:-Type Silicon Solar Cells With Surface-Passivated Screen-Printed Aluminum-Alloyed Rear Emitter," *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 57, no. 8, pp. 1966–1971, 2010.
- [DESE09] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃ /a-SiN_x:H stacks for surface passivation of crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 114907, 2009.
- [DESH09] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Firing stability of atomic layer deposited Al₂O₃ for c-Si surface passivation," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE*, 2009, pp. 000705–000708.
- [HeGK12] L. Hennen, E. H. A. Granneman, and W. M. M. Kessels, "Analysis of blister formation in spatial ALD Al₂O₃ for silicon surface passivation," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012, pp. 001049–001054.
- [HSSB12] B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel, and W. M. M. Kessels, "Surface passivation of phosphorus-diffused n+-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited Al₂O₃," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 4–6, 2012.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [PvOp14] PVLighthouse and OPAL 2, "OPAL 2," 22-Aug-2014.
<http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/OPAL%202/OPAL%202.aspx>.
- [RBHG11] A. Richter, J. Benick, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al₂O₃ layers: Influence of different thermal post-deposition treatments," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 5–6, pp. 202–204, 2011.
- [ScVB09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, "Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃ / SiN_x stacks," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, pp. 287–289, Sep. 2009.
- [SHSB11] P. Saint-Cast, J. Haunschild, C. Schwab, E. Billot, M. Hofmann, J. Rentsch, and R. Preu, "Metal pinning through rear passivation layers: characterization and effects on solar cells," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 324–330, 2011.
- [SuLi13] D. Suh and W. S. Liang, "Electrical properties of atomic layer deposited Al₂O₃ with anneal temperature for surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 309–316, Jul. 2013.
- [SVWZ10] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, and R. Brendel, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃ / SiN_x stacks," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 000885–000890.
- [VGLU11] B. Vermang, H. Goverde, A. Lorenz, A. Uruena, G. Vereecke, J. Meersschaut, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "On the blistering of atomic layer deposited Al₂O₃ as Si surface passivation," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, pp. 003562–003567.

- [VGTL12] B. Vermang, H. Goverde, L. Tous, A. Lorenz, P. Choulat, J. Horzel, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Approach for Al_2O_3 rear surface passivation of industrial p-type Si PERC above 19%," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 3, pp. 269–273, 2012.
- [VGUL00] B. Vermang, H. Goverde, A. Uruena, A. Lorenz, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Blistering in ALD Al_2O_3 passivation layers as rear contacting for local Al BSF Si solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, pp. 204–209.
- [VWZB11] B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, and J. Schmidt, "Comparison of the thermal stability of single Al_2O_3 layers and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ stacks for the surface passivation of silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 307–312, 2011.
- [WJDC11] D. Wu, R. Jia, W. Ding, C. Chen, D. Wu, W. Chen, H. Li, H. Yue, and X. Liu, "Optimization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x$ stacked antireflection structures for N-type surface-passivated crystalline silicon solar cells," *J. Semicond.*, vol. 32, no. 9, p. 094008, Sep. 2011.

Chapitre 7: Cas du Recuit de "firing"

I. Introduction du chapitre 7

La fabrication de contacts sérigraphiés et l'utilisation de pâtes métalliques diffusantes amènent à regarder l'évolution de la couche de passivation après un traitement thermique rapide à haute température, traitement nécessaire à la réalisation des contacts par cette technique.

Le recuit dit de « firing » est un flash thermique de quelques secondes à plus de 800°C. Ce recuit traditionnellement utilisé dans le photovoltaïque permet la diffusion des pâtes métalliques utilisées pour la sérigraphie des contacts dans le silicium, souvent via la pénétration des couches de passivation. Ce phénomène diminue les résistances de contact en face avant tout en réalisant la passivation par effet de champ en face arrière (structure Al-BSF). Pour les structures PERC, PERL et PERT, cette dernière est réalisée par l'utilisation d'une couche diélectrique appropriée (et donc en particulier, Al_2O_3 pour du Si de type p). Il faut donc s'assurer que ce type de recuit n'impacte pas significativement la qualité de la passivation de surface.

Le profil de firing utilisé est celui-ci fourni par l'entreprise EDF ENR PWT. Il consiste en un préchauffage de 30 s à 450°C puis un pic de température à 830°C pendant environ 3 s. Le procédé industriel est réalisé sous Air. Afin de réduire les effets non contrôlés liés à une atmosphère aléatoire, les recuits de cette étude sont eux réalisés sous N_2 . Ne disposant pas de four à passage, ce profil a été programmé sur le four de recuit rapide du laboratoire.

II. Protocole et mesures

A) Procédé expérimental.

Les échantillons sont identiques à ceux présentés dans le chapitre 4, à savoir, un silicium de qualité PV et un de qualité électronique. Les échantillons de qualité électronique ont été utilisés pour les mesures AFM, de durée de vie, d'analyses électriques et chimiques. En effet la faible rugosité de ceux-ci facilite la mesure sans toutefois modifier l'évolution des paramètres. Ce point sera vérifié dans la partie B). Après un nettoyage HF sans rinçage, les échantillons ont été recouverts de 10 nm d' Al_2O_3 en utilisant les mêmes paramètres de dépôt que ceux du chapitre 4. Le recuit d'activation à 450°C est réalisé sous azote pendant 15 min. L'étape de firing suit le procédé mentionné ci-dessus. Les échantillons sont ensuite stabilisés sous simulateur solaire pendant 12 h. Cinq types d'échantillons différents ont été réalisés, leur procédé respectif est résumé dans le Tableau 7-1.

Tableau 7-1 : Protocole de réalisation des différents échantillons après nettoyage HF

Echantillon	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4
Non recuit	Al ₂ O ₃ 10 nm	X	X	PCD, <u>AFM</u> , C-V, SIMS
450°C	Al ₂ O ₃ 10 nm	450°C 15 min sous N ₂	X	PCD, <u>AFM</u> , C-V, SIMS
450°C+firing	Al ₂ O ₃ 10 nm	450°C 15 min sous N ₂	Firing (830°C 3 s sous N ₂)	PCD, C-V, SIMS
Firing+450°C	Al ₂ O ₃ 10 nm	Firing (830°C 3 s sous N ₂)	450°C 15 min sous N ₂	PCD, C-V, SIMS
Firing	Al ₂ O ₃ 10 nm	Firing (830°C 3 s sous N ₂)	X	PCD, <u>AFM</u> , C-V, SIMS

Les mesures C-V sont réalisées sur les structures MOS dont la réalisation suit le procédé décrit au Chapitre 5: II. A).

B) Impact sur la passivation

Un recuit de firing directement après le dépôt provoque un effet d'activation de la passivation moins efficace que celui apporté par le recuit d'activation usuel (450°C sous N₂). La Figure 7-1 montre que les valeurs de durée de vie de porteurs minoritaires obtenues sont environ un ordre de grandeur plus bas. Ce phénomène est présent pour les deux types de qualité de silicium. Le firing n'a pas été étudié sur des échantillons avec émetteur car, dans le cadre du projet BIFASOL, les contacts sont réalisés par un procédé ablation laser et dépôt electroless-electrolyse. L'évolution de la performance des passivations de surface pour les échantillons de qualité PV et électronique suit la même logique. Les conclusions des mesures chimiques et électriques sur les échantillons de qualité électronique seront donc valables pour ceux de qualité PV.

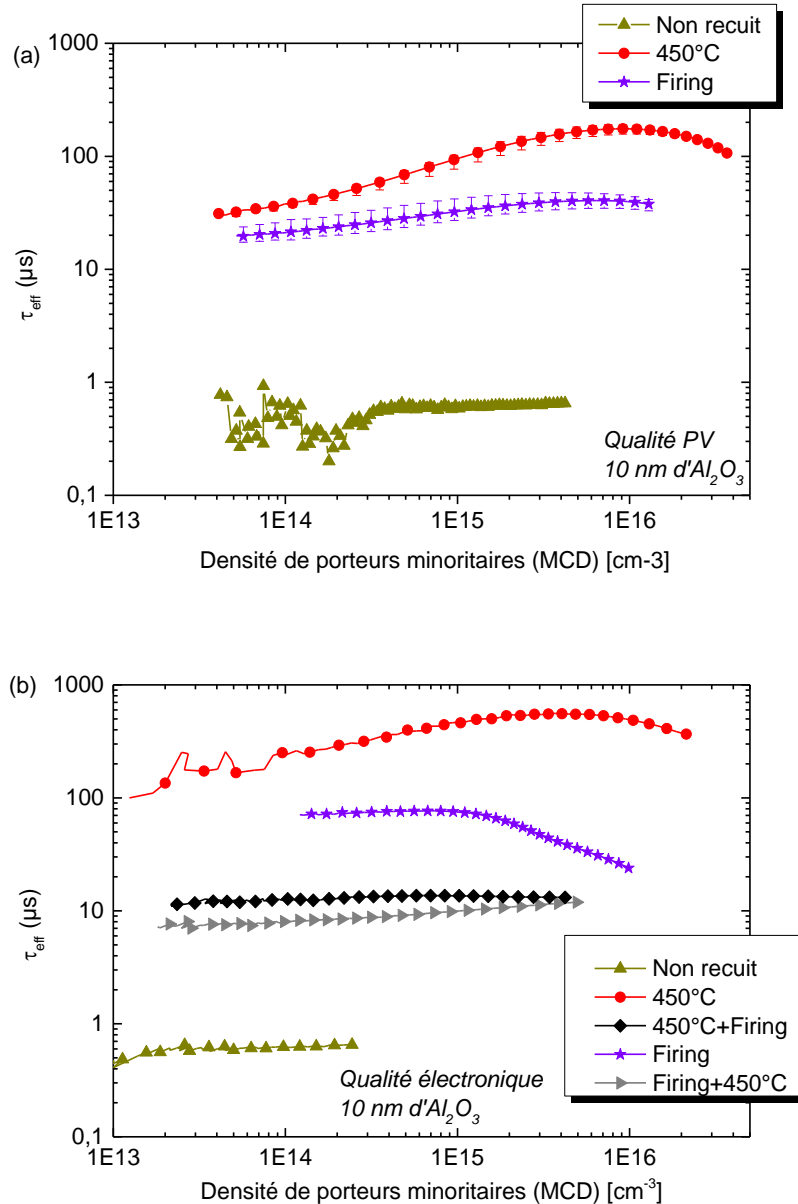


Figure 7-1 : Comparaison entre l'activation de la passivation par firing et par recuit à 450°C

C) Modifications physiques : Mesures AFM

Dans un premier lieu, des modifications dans l'aspect physique de la couche peuvent être observées par microscopie à force atomique (AFM).

Les mesures reportées en Figure 7-2 montrent l'évolution de la couche d' Al_2O_3 pour les différents traitements thermiques étudiés. Dans l'état non recuit, la couche d' Al_2O_3 est poreuse et présente des trous. Une fois recuit à 450°C, la rugosité de surface décroît légèrement et la couche se densifie, comme le montre la diminution de la rugosité de 0,17 à 0,15 nm. Dans le cas du recuit de firing, la rugosité augmente et la vue en perspective présente un cloquage de la couche avec la formation de nano-bulles. Cet effet peut être attribué à la diffusion de l'hydrogène, décrit précédemment dans les chapitres 5 et 6. Cette diffusion est constatée lors de traitements à des températures supérieures à 600°C, ce qui est le cas du recuit de firing.

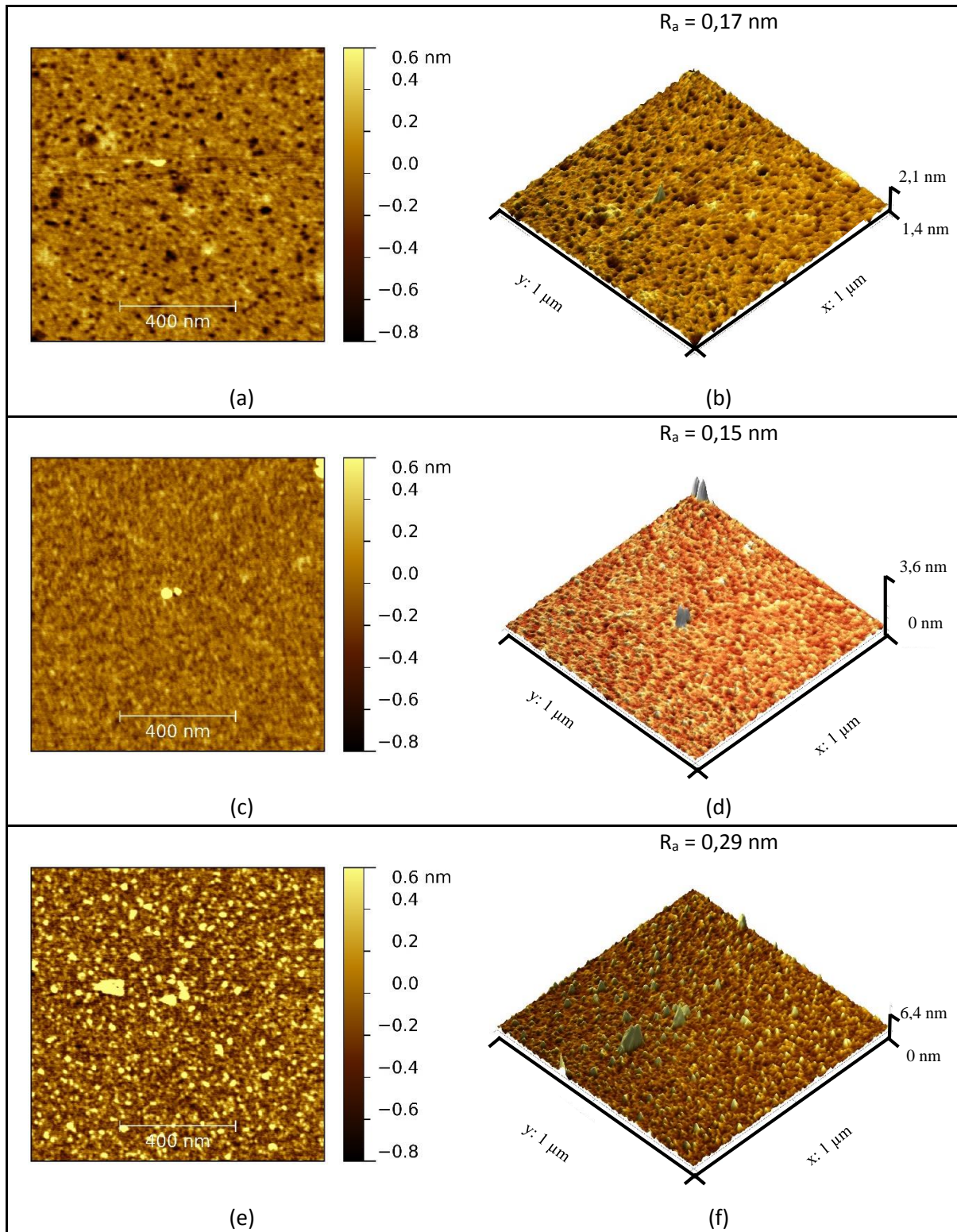


Figure 7-2 : Images AFM illustrant la densification de la couche d' Al_2O_3 après le recuit d'activation (c)-(d) ainsi qu'un phénomène de nano-cloquage après l'étape de firing (e)-(f), comparées à l'état non recuit poreux (a)-(b).

D) Evolution des caractéristiques électriques de la couche de passivation

La qualité de la passivation est aussi évaluée à travers les deux paramètres électriques décrits précédemment, que sont la densité de charges effectives Q_{eff} , ainsi que la densité de défauts

d'interface D_{it} . Les valeurs de ces paramètres sont extraites des mesures C-V décrites plus en détail dans les chapitres 2 et 5. En réalisant les mesures C-V dans les deux sens de polarisation, à savoir de l'accumulation vers l'inversion et réciproquement, un phénomène d'hystérésis apparaît (Figure 7-3). En relevant l'évolution de la tension de bande plate, il apparaît que tous les recuits réduisent l'amplitude de cette hystérésis de façon similaire. Ceci va dans le sens de la diminution de pièges aux interfaces et donc d'une meilleure organisation chimique des couches. La présence de l'hystérésis montre que ces échantillons sont soumis à la modification de l'interface lors de la mesure. Les précautions quant à la mesure d'une interface vierge sont appliquées.

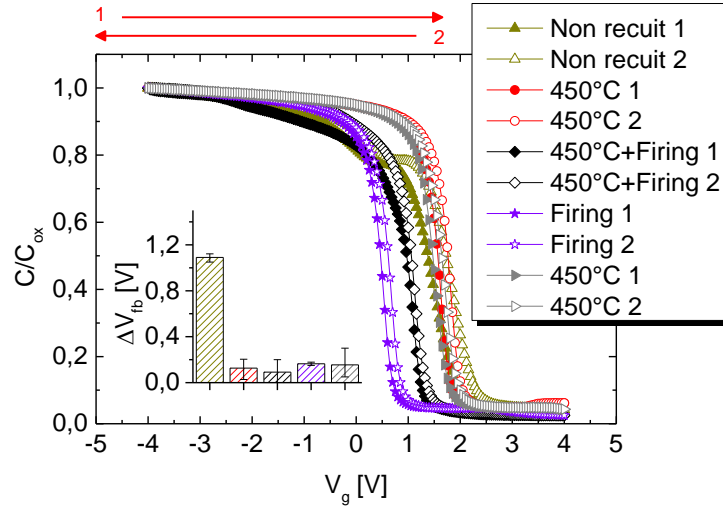
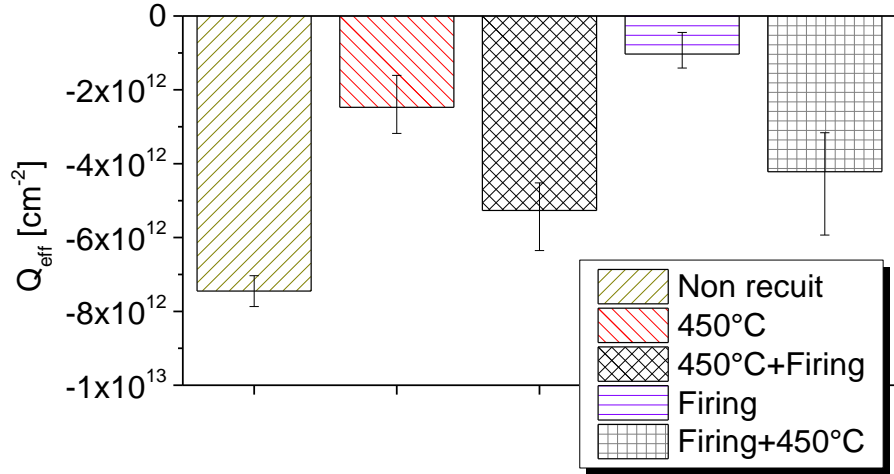
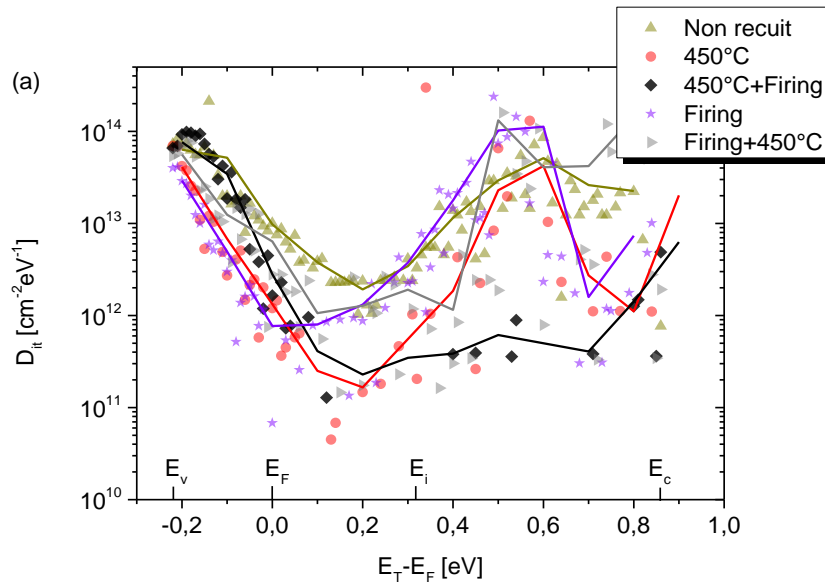


Figure 7-3 : Présence et réduction de l'hystérésis des mesures C-V lors des différents recuits.

Les valeurs de densité de charges effectives Q_{eff} , moyennées sur trois structures C-V, ont été extraites des mesures C-V, elles sont données en Figure 7-4. Il apparaît que tous les traitements thermiques diminuent la quantité de charges effectives, phénomène déjà observé auparavant dans l'étude du recuit d'activation (voir chapitres 5 et 6). Le recuit de firing effectué seul apporte la plus faible valeur de Q_{eff} . Lorsque les deux recuits sont effectués, leur ordre ne semble pas apporter de modification majeure dans la valeur de Q_{eff} qui se situe néanmoins à des valeurs plus élevées que pour le seul recuit d'activation. Néanmoins, en fonction de la discussion menée dans le Chapitre 5: II. B) (a) (2), l'influence de Q_{eff} sur la qualité de passivation devrait être faible quel que soit le procédé, hormis pour le firing seul, sa valeur étant supérieure (en valeur absolue) à $-2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.


 Figure 7-4 : Densité de charges effectives, Q_{eff} , en fonction du type de recuit.

De la même manière que dans les études antérieures, la valeur de la densité de défauts d'interface, D_{it} , est extraite des mesures C-V (Figure 7-5). La méthode de Terman convient parfaitement lorsque la structure MOS est bien connue et permet d'être correctement simulée, mais aussi lorsque la densité de défauts d'interface est supérieure à $10^{11} cm^{-3}$ [NiBr82], ce qui est le cas ici.



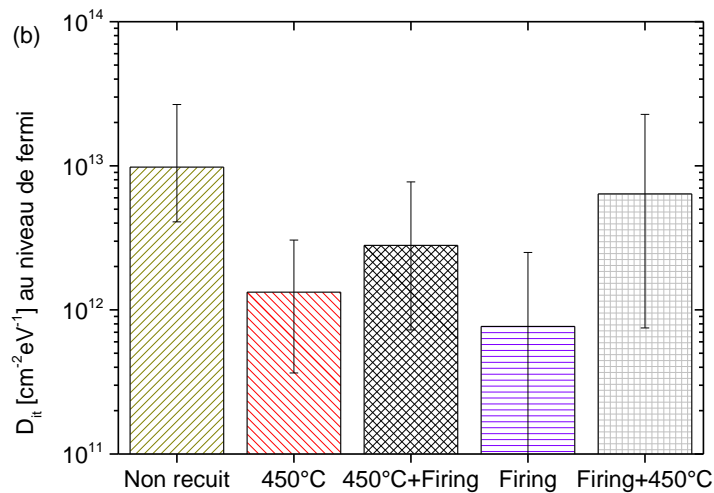


Figure 7-5 : Influence du type de recuit post dépôt sur la densité de défauts d'interface D_{it} . Valeurs extraites grâce à la méthode de Terman à travers le gap du silicium (a), et appréciation de leur évolution au niveau de Fermi (b)

Là encore, pour tous les types de recuit, la densité de défauts d'interfaces est réduite d'un facteur 10 par rapport aux échantillons non recuits. Les échantillons recuit à 450°C et qui ont subi un firing présentent les D_{it} les plus faibles. L'augmentation des D_{it} lors de deux recuits va dans le sens d'une contamination comme le montrent les mesures SIMS du paragraphe suivant.

E) Chimie de l'interface après firing

Afin de comprendre plus en détail ce qui se passe lors des différents recuits au sein de l'empilement Si/Al₂O₃, une mesure SIMS (Figure 7-6) a été réalisée sur des échantillons prélevés juste avant la réalisation de la structure MOS. Comme décrit dans le Chapitre 5: II. C) (a), afin d'être sûr que l'évolution des courbes de mesure ne soit pas liée à la variation d'un élément tiers favorisant l'ionisation, ces courbes sont normalisées par rapport au silicium. De plus, la mesure SIMS fait apparaître un taux d'oxygène semblable pour tous les échantillons, excluant une variation d'ionisation entre eux. Les profils de l'oxygène sont ceux de son isotope ¹⁸O, car l'oxygène seul s'ionise tellement facilement qu'il sature le détecteur et ne permet pas d'apprécier d'éventuelles variations.

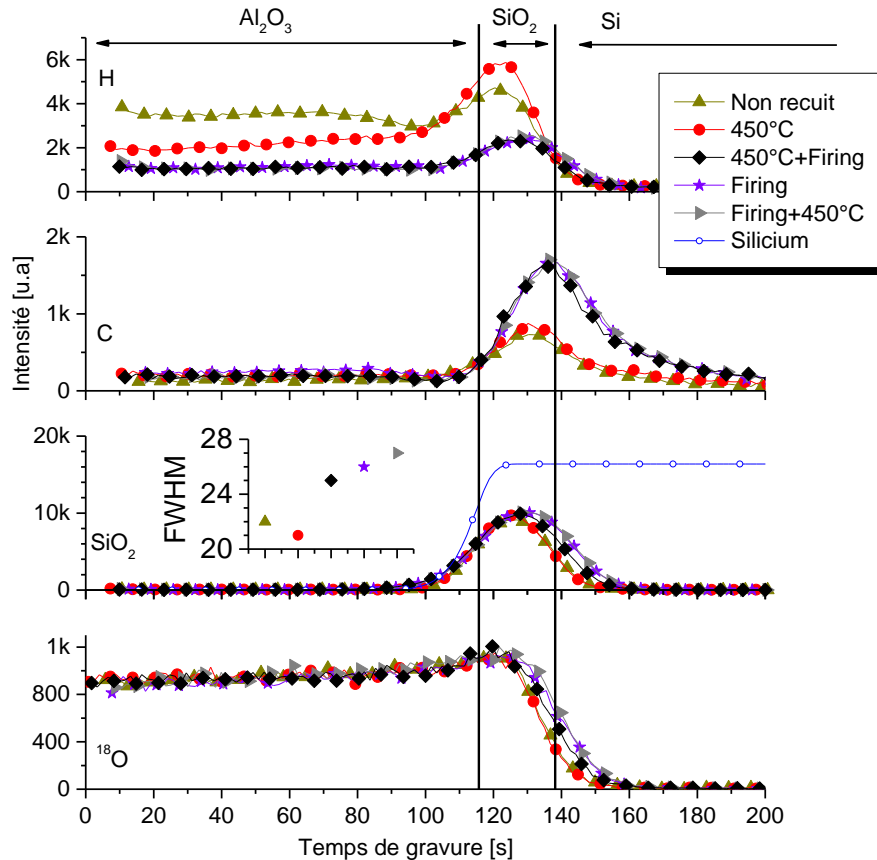


Figure 7-6 : Profils SIMS de d'hydrogène, du carbone, du SiO_2 et de l'isotope 18 de l'oxygène Pour les différents traitements thermiques étudiés.

L'hydrogène représente le paramètre clef de l'efficacité de la passivation de surface. La Figure 7-6 montre qu'une forte concentration d'hydrogène est déjà présente dans la couche d' Al_2O_3 juste après le dépôt, comme vu précédemment (Figure 5-15 du Chapitre 4). Le chapitre précédent montre aussi qu'un recuit d'activation va faire diffuser l'hydrogène vers l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, et va contribuer à la diminution des D_{it} et des pièges. Le recuit de firing, qu'il soit avant ou après un recuit à 450°C , réduit considérablement le taux d'hydrogène présent dans toute la structure de passivation, et déplace les maximums d'hydrogène vers le cœur de l'oxyde de silicium.

Ce recuit haute température va aussi modifier le SiO_2 d'interface en augmentant son épaisseur, ce phénomène est visible sur la Figure 7-6 par la mesure de la largeur du spectre à mi-hauteur (FWHM) du pic SiO_2 . Cet élargissement est attribué à un apport d'oxygène via une diffusion depuis l'atmosphère ou le silicium, ainsi qu'à la création de liaisons à l'interface Si-O. Il est possible d'observer une légère augmentation du taux d'oxygène à l'interface.

Le carbone est donné en tant qu'élément de contamination. La présence d'un pic important de carbone à l'interface avec le silicium est observée pour les échantillons impliquant un recuit de firing. Visiblement, ce type de recuit induit une importante contamination au sein de la structure étudiée et cela est cohérent avec les mesures électriques. La forte quantité de carbone est une première explication à la réduction du temps de vie effectif des porteurs de charges minoritaires.

III. Analyse de l'impact du recuit de firing sur la passivation de surface

Il a été vu dans le Chapitre 7: II. B) que le recuit de firing active la passivation mais de façon moindre que le recuit d'activation à 450°C. De plus si celui-ci est appliqué après l'étape d'activation, il détériore complètement celle-ci.

Les analyses SIMS, ainsi que l'étude du dépôt Al_2O_3 dans les chapitres 3 et 4, ont montré qu'une fine couche d'oxyde de silicium était induite lors de la croissance des premiers cycles ALD. Au départ les interfaces entre le SiO_2 et l' Al_2O_3 ainsi qu'entre le SiO_2 et le silicium contiennent une densité de défauts et de pièges élevée, comme le suggèrent les mesures de Q_{eff} et de D_{it} dans l'état non recuit. De plus, un fort taux d'hydrogène dans la couche avant recuit est mis en évidence par un Al_2O_3 poreux, vu via l'AFM, corrélé avec une forte détection d'hydrogène en SIMS. Cet hydrogène va contribuer à la réduction des défauts lors du traitement thermique à 450°C pendant 15 min ou lors d'un flash de 3 s à 830°C. Le recuit à 450°C montre une densification de la couche, signe d'une diffusion des hydrogènes vers le silicium, alors que pour le firing un phénomène de nano-cloquage de la couche est observé. En effet, la température est suffisamment élevée pour réaliser aussi une diffusion vers l'extérieur. Cette diffusion d'hydrogène engendre une diminution générale du taux d'hydrogène dans toute la structure ainsi que l'apparition de bulles en surface de l'alumine. Pour les deux recuits, ce déplacement de l'hydrogène va venir combler les pièges et les défauts des interfaces. Ceci explique l'amélioration de la durée de vie par rapport à l'état non recuit. Cependant, cela n'explique pas pourquoi les échantillons ayant subi une étape de firing ne présentent pas une bonne durée de vie des porteurs minoritaires de charges.

Toutefois, en regardant les paramètres électriques, les Q_{eff} et les D_{it} de l'échantillon 450°C+Firing, ceux-ci sont respectivement élevés et faibles à travers tout le gap. Ces deux paramètres combinés devraient conduire à une bonne passivation par effet de champ en complément d'une excellente passivation chimique. La faible durée de vie de ce cas est expliquée par la présence du carbone. En effet, les mesures électriques et SIMS mettent en avant la présence d'une contamination pour les échantillons ayant subi une étape de firing. Un fort taux de carbone apparaît pour ces échantillons à l'interface SiO_2/Si . Le carbone présente la caractéristique d'être neutre électriquement pour le silicium. Même si c'est un fort centre de recombinaison, celui-ci ne contribue pas aux mesures électriques à moins d'un très fort taux [BBRH93]. Les origines de ces carbones ne sont pas encore déterminées, mais il y a de fortes chances que ceux-ci proviennent de l'atmosphère. Des expériences complémentaires de firing faisant varier l'atmosphère de recuit ainsi que la température, permettraient de savoir si les carbones proviennent de l'atmosphère, où seule une température de 830°C permettrait leur absorption puis leur diffusion jusqu'à l'interface.

IV. Conclusion du chapitre 7

Ce dernier chapitre a été l'occasion de voir comment la couche d' Al_2O_3 en tant que passivation de surface se comporte au sein du procédé de fabrication de cellules solaires. Le cas pratique correspondant au démonstrateur de cellules inhérentes au projet PROTERRA a été étudié.

Le comportement de la couche face à un recuit haute température, ainsi qu'une analyse de l'état de surface de celle-ci a montré sa densification après le recuit d'activation à 450°C puis un phénomène

de nano-cloques après le recuit de firing, typique du dégazage de l'hydrogène. Les mesures électriques mettent en évidence une passivation quasi-similaire pour les échantillons avec recuit 450°C et recuit de firing. La mauvaise passivation après firing est alors attribuée à la présence de carbone détectée par SIMS, qui n'interagit pas avec les mesures électriques. Une investigation sous différents type d'atmosphères de recuit permettrait de donner des pistes sur les origines de ce carbone.

V. Bibliographie du chapitre 7

- [BBRH93] R. B. Beck, T. Brozek, J. Ruzyllo, S. D. Hossain, and R. E. Tressler, "Effect of carbon on thermal oxidation of silicon and electrical properties of SiO₂-Si structures," *J. Electron. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 689–694, Jun. 1993.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.

Conclusion générale de la thèse

L'ensemble des études menées lors de cette thèse a eu pour but:

- de développer le procédé de passivation de surface du silicium cristallin de type p à base d' Al_2O_3 déposé par technique PE-ALD en prenant en compte les impératifs liés au procédé global de fabrication de cellules de type PERC (type p) et bifaciale (type n), respectivement objet d'études des projets ANR PROTERRA et BIFASOL qui ont sous-tendu ce travail,
- d'utiliser un panel de caractérisations électriques et physico-chimiques permettant de caractériser les propriétés des films déposés,
- d'interpréter ces différents résultats de manière à tenter de relier les observations macroscopiques aux évolutions microscopiques en gardant en mémoire les paramètres clefs pour la cellule que sont la durée de vie des porteurs minoritaires et, in fine, les valeurs de tension de circuit-ouvert (implicite, à notre stade) et de courant de saturation d'émetteur,
- d'évaluer quelques pistes d'amélioration de ce procédé de passivation,
- et, enfin, de réaliser, à la lueur des résultats obtenus, différents lots d'échantillons permettant aux partenaires des projets d'insérer cette étape dans le « process flow » de fabrication des cellules afin soit de valider conjointement d'autres étapes du procédé de fabrication soit de fabriquer les démonstrateurs de cellule.

Actuellement, la majeure partie des études sur la passivation de surface du silicium cristallin a été menée sur du silicium obtenu par croissance Fz. Cette qualité de matériau a permis de bien mettre en valeur la passivation Al_2O_3 . Cependant, il est très délicat d'en interpréter les résultats lorsqu'ils sont transférés sur du silicium de type Cz, celui-ci ne présentant pas les mêmes propriétés. En tout état de cause, le silicium de type Cz est principalement utilisé dans l'industrie en raison de son coût plus faible. Il a alors fallu établir des premières données sur ce type de silicium. Par ailleurs, l'originalité du travail a consisté à tenter de relier l'évolution des valeurs macroscopiques de qualification de la passivation aux comportements des éléments et espèces à l'échelle microscopique.

L'obtention d'une passivation de surface de bonne qualité passe d'abord par la préparation de cette surface avant le dépôt de la couche de passivation. Les nettoyages Piranha, HF et HF/HCl, typiquement utilisés dans l'industrie du photovoltaïque, ont été comparés entre eux quant à leur capacité à favoriser la passivation. Une utilisation originale de l'équipement de mesure de durée de vie Sinton a été faite pour cette comparaison. Il a ainsi été montré que l'efficacité de la chimie dépend du type de surface: un nettoyage HF est optimal sur silicium type p alors qu'un nettoyage HF/HCl sera préféré sur émetteur dopé bore. Cette étude a aussi montré que laisser un oxyde natif croître à partir de ces nettoyages favorise la passivation. En effet, ce SiO_2 va permettre de protéger la surface des bombardements lors des plasmas argon et oxygène inhérents au dépôt par PE-ALD. Ceux-ci restent toutefois suffisamment limités pour permettre l'interaction du dépôt ALD avec le substrat de silicium, contrairement à des SiO_2 plus épais ou plus denses réalisés avec d'autres techniques.

Une fois les échantillons préparés, une étude sur les paramètres de dépôt a servi de base quant à la détermination de leur valeur optimale et a mis en évidence le rôle du type d'échantillon. Ainsi un film d' Al_2O_3 d'épaisseur 10 nm déposé par technique PE-ALD et recuit à 450°C pendant environ 15 min sous N_2 a présenté les meilleurs résultats pour tous les types d'échantillons. Cependant, la comparaison entre un substrat de qualité électronique et un de qualité photovoltaïque a montré que

l'optimisation des paramètres de dépôt ALD ne s'effectue pas de la même manière. Les substrats de qualité électronique sont plus sensibles à l'incorporation d'hydrogène en trop grande quantité lors du dépôt et après recuit.

L'amélioration de cette passivation passe tout d'abord par la compréhension des phénomènes mis en jeu. Les valeurs de densité de charges effectives et de densité de défauts d'interface ont été déterminées grâce à des mesures C-V réalisées sur des structures MOS, où l'oxyde et le semiconducteur sont respectivement l'alumine et le silicium. L'utilisation d'une sonde de Kelvin a aussi permis de mettre en évidence la répartition des charges en surface du silicium lors de la passivation.

Ces mesures électriques ont été mises en relation avec des mesures chimiques SIMS et XPS, afin de relier la présence, la localisation et le comportement des éléments avec les paramètres électriques macroscopiques et les valeurs de durée de vie tout au long du processus de passivation.

Toutes ces caractérisations ont illustré le rôle clef du SiO_2 d'interface entre le silicium et l'alumine. En effet le dépôt d' Al_2O_3 vient accroître le SiO_2 natif et le « dope » en aluminium. C'est cette modification du SiO_2 qui vient générer la quantité de charges négatives suffisante pour contrebalancer les charges positives de l'interface SiO_2/Si . Ce SiO_2 est aussi suffisamment fin pour permettre aux hydrogènes, injectés dans l'alumine lors du dépôt, de diffuser lors du recuit post-dépôt jusqu'à la surface du silicium et ainsi réduire les défauts de surface.

Ces premières séries de caractérisation ont permis de comprendre le processus de passivation au fur et à mesure du déroulement de ses étapes constitutives. A ce stade, les différents mécanismes régissant la passivation du silicium de type p par Al_2O_3 déposé par PE-ALD pouvaient être considérés comme identifiés. Néanmoins, dans le contexte global de la fabrication d'une cellule, cette couche de passivation ne peut que très rarement, actuellement, être utilisée seule. En effet, que cela soit en face avant de cellule où elle ne permet pas de réaliser une couche antireflet ou en face arrière où elle ne résiste que modérément aux chimies de sérigraphie utilisées, elle est généralement encapsulée par une couche de $\text{SiN}_x\text{:H}$. Le travail s'est donc poursuivi par l'étude de la bicouche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ et, in fine, par le comportement de la passivation Al_2O_3 au regard du recuit de firing des contacts, lui aussi lié au procédé de réalisation des contacts utilisé.

Même s'il intervient après le dépôt de la couche d' Al_2O_3 , le dépôt de $\text{SiN}_x\text{:H}$ modifie la passivation et l'interface. La température du procédé PECVD utilisé pour son dépôt ainsi que l'apport d'hydrogène durant celui-ci viennent, dans un premier temps, détériorer la passivation. Un recuit final de l'ensemble de la structure vient corriger cette détérioration et même l'améliorer. De même, le recuit de firing à haute température (830°C pendant 3 s) modifie physiquement la couche d' Al_2O_3 en générant des cloques, mais réduit aussi fortement la passivation de surface. De même que lors de l'étude de la couche Al_2O_3 seule, les techniques de caractérisations électriques et chimiques ont permis de mettre en avant le dégazage de l'hydrogène ainsi que l'apparition de carbone à l'interface dans le cas d'un tel recuit. Sans cette présence de carbone, un recuit de firing ne devrait pas dégrader significativement la passivation, ce qui permettrait d'économiser l'étape d'encapsulation si elle n'était nécessaire qu'à ces fins. Les origines de ce carbone ne sont pas connues et de plus amples études sur les nettoyages et atmosphères de recuit devraient permettre de le déterminer.

Annexe

I. Mesure de charges à l'interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

A) Dépôt de charges par effet corona

La mesure par dépôt de charges est également une technique non destructive sans contacts. Cette méthode peut aussi être utilisée pour mesurer la densité de défauts d'interface [VrRo12]. Elle consiste à déposer des charges en surface de l'échantillon par décharge couronne (effet corona). Usuellement ces charges sont les espèces ionisées CO^- et H_3O^+ obtenues sous des tensions d'ionisation de l'ordre de 5 à 10 kV [Schr06]. Un des avantages de cette méthode est la faible mobilité des charges déposées en surface, ce qui limite le risque de claquage de l'oxyde. Cet oxyde comporte des charges qui, dans le cas présent, sont les charges effectives. La présence des charges déposées par effet corona vient modifier le potentiel de surface de l'échantillon. Ce potentiel de surface est mesuré à l'aide d'une sonde de Kelvin (Figure annexe I-1). La mesure du potentiel de surface est effectuée sous éclairement.

$$V_{cpd} = W_{ms} + V_{oxyde} + \phi_s \quad \text{I-1}$$

La tension mesurée entre la sonde et le semiconducteur est la somme de W_{ms} la différence de travail de sortie entre la sonde et le semiconducteur, V_{oxyde} la chute de tension à travers l'oxyde et ϕ_s le potentiel de surface du semiconducteur. Les charges sont déposés jusqu'au changement de signe du potentiel de surface. Sous éclairement, ϕ_s décroît jusqu'à s'annuler. V_{oxyde} est alors déterminé d'après I-2:

$$V_{oxyde} = V_{cpd}^{obscurité} - V_{cpd}^{éclairage} \quad \text{I-2}$$

Ensuite pour la mesure de charge, il suffit de déposer des charges jusqu'à ce que $V_{cpd}^{obscurité} = V_{cpd}^{éclairage}$ car à cet instant le nombre de charges déposées aura compensé celui des charges présentes dans l'échantillon et donc annulé le potentiel de surface du semiconducteur [WDSE11].

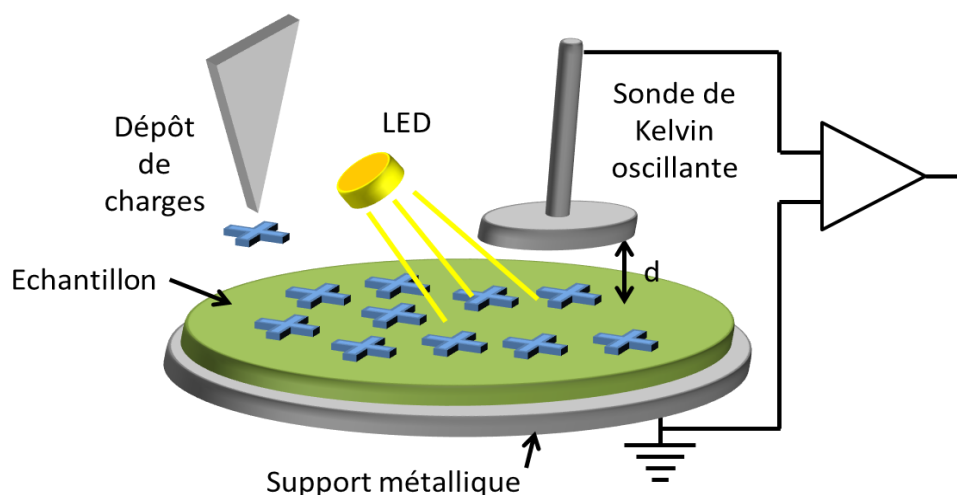


Figure annexe I-1: Principe de dépôt de charge de corona et mesure par sonde de Kelvin

Cependant, ce type de mesure bien que sans contacts, peut altérer les charges présentes dans l'oxyde. En effet, N. M. Nursam et al [NuRW10], a observé qu'après la charge puis le nettoyage d'un échantillon à l'isopropanol, celui-ci présentait une diminution significative de sa durée de vie (Figure annexe I-2). Ce phénomène a été observé dans le cas du dépôt d'une densité de charges de l'ordre de 10^{12} cm^{-2} , ce qui correspond à notre domaine d'application.

L'hypothèse est que les charges déposées induisent l'injection de porteurs de signe opposé dans le diélectrique, ce qui augmente la quantité de charges à compenser. La mesure par charge de corona, dans notre domaine d'étude risque d'induire une surestimation de la densité de charges mesurées. Ce phénomène illustré sur la Figure annexe I-2 est d'autant plus important que la densité de charge est élevée.

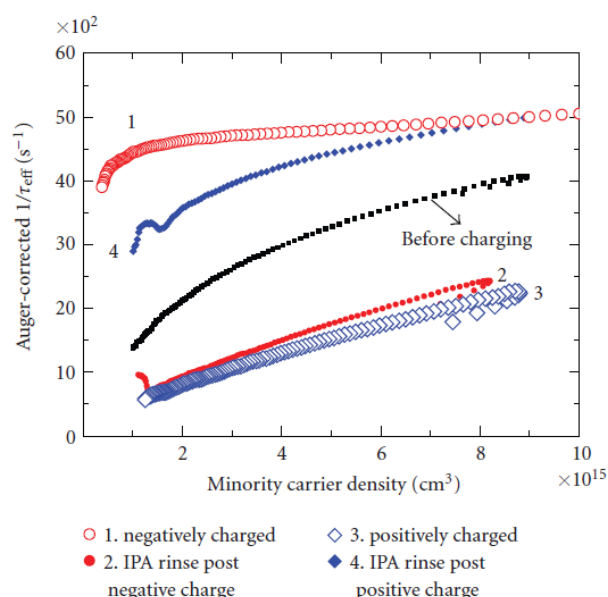


Figure annexe I-2 : Inverse du temps de vie, corrigé des recombinaisons d'Auger, sur un échantillon type-n passivé par SiN_x PECVD. La courbe noire représente la mesure avant les charges. [NuRW10]

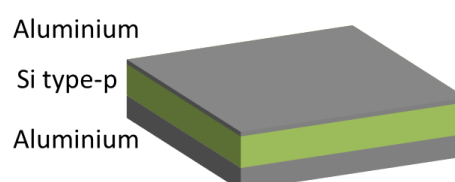
B) Bille de mercure

La mesure par bille de mercure ressemble fortement à la technique C-V. La différence réside dans la nature du contact de grille de la structure MOS. En effet, le métal de grille est ici le mercure qui est déposé sur l'échantillon. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'aucune étape de lithographie ou de dépôt à travers un masque métallique ne soit nécessaire. Cette méthode est donc rapide et non destructive pour l'échantillon. Le problème est qu'elle présente une forte résistance série due au mauvais contact entre le mercure et l'oxyde, qui engendre une dispersion en fréquence [NiBr82]. Cette dispersion engendre des erreurs dans l'extraction de la valeur de capacité d'oxyde en la diminuant lorsque que la fréquence de mesure augmente. Une attention particulière doit alors être apportée quant à la correction de la résistance série lors du traitement des données [Chan03], où les données doivent être effectuée à basse fréquence. Mais alors, les courbes obtenues ne sont pas conformes aux courbes C-V haute fréquence.

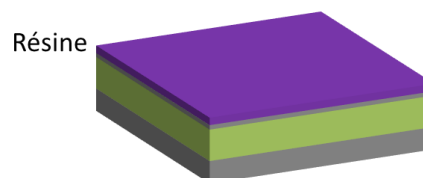
II. Fabrication du masque physique

Afin de réaliser les contacts de grille des structures C-V, sans avoir à réaliser une lithographie sur l'oxyde d'aluminium, un masque physique a été réalisé. L'idée est d'utiliser une méthode de gravure profonde du silicium pour traverser un substrat avec des motifs réalisés par photolithographie. Ceci permet d'obtenir un très grand nombre de motifs de petite taille (200 μm) et parfaitement circulaires. La réalisation d'un tel masque avec des méthodes d'usinage classique ne permet pas de descendre à de ces dimensions de façon répétitive et rapidement. La gravure profonde du silicium (ICP : gravure plasma à couplage inductif) est réalisée grâce à la méthode Bosch. Cette méthode génère un plasma continu et simultané permettant une gravure fortement anisotrope avec un haut rapport d'aspect. Le procédé de réalisation de ce masque est schématisé sur la Figure annexe II-1.

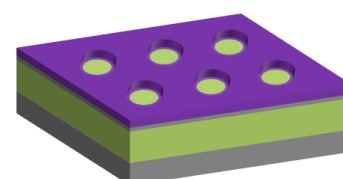
Dépôt d'une couche d'Aluminium par pulvérisation sur la face arrière du substrat pour protéger le support de wafer lors de la gravure ICP, et un dépôt flash (quelques nanomètres) sur la face avant.



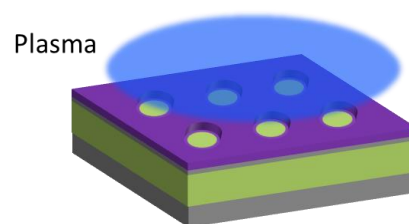
Dépôt centrifuge d'une résine photosensible



Polymérisation et révélation de la résine. Puisque la chimie de révélation contient du TMAH (Hydroxyde de tétraméthylammonium), l'aluminium est aussi gravé. La couche d'aluminium devient alors un masque pour la gravure ICP.



Lors de la gravure ICP, le silicium est gravé à raison de 10 $\mu\text{m}/\text{min}$. Cette gravure attaque aussi la résine mais pas l'aluminium. Donc même si la résine est retirée le masque d'aluminium sert de protection



Après la gravure, un bain de HF permet de retirer l'aluminium sur les deux faces.

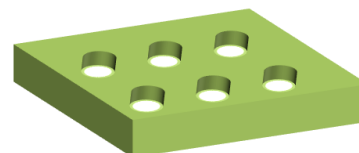


Figure annexe II-1 : Réalisation du masque physique

III. Réacteur ECR-PECVD

Les couches $\text{SiN}_x\text{:H}$ ont été déposées dans un réacteur PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) de type « *remote* » ou plus précisément ECR-PECVD (*Electron Cyclotron Resonance PECVD*) (Roth and Rau). Ce type de réacteur permet d'éviter la détérioration de la passivation de surface par bombardement ionique. Le schéma de principe du réacteur est représenté Figure annexe III-1 et les principaux paramètres initiaux de dépôt en Tableau annexe III-1.

Tableau annexe III-1 : Paramètres initiaux du dépôt $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$

SiH_4	NH_3	Température	Temps	P_{MW}	P_{RF}	V_{bias}
16 sccm	19 sccm	400°C	7 min	500 W	60 W	150 V

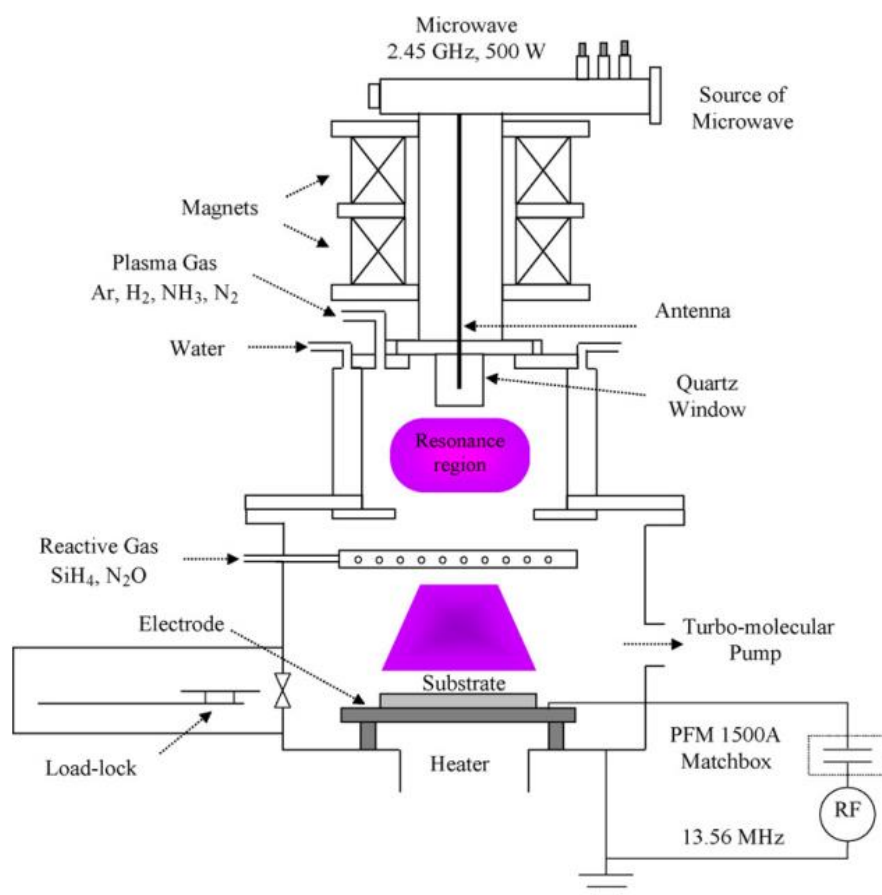


Figure annexe III-1 : Schéma du réacteur ECR-PECVD

IV. Bibliographie de l'annexe

- [Chan03] Y. Chang, "Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes." 2003.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [NuRW10] N. M. Nursam, Y. Ren, and K. J. Weber, "PECVD Silicon Nitride Passivation on Boron Emitter: The Analysis of Electrostatic Charge on the Interface Properties," *Adv. Optoelectron.*, vol. 2010, p. e487406, Jun. 2010.
- [Schr06] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. New York: Wiley, 2006.
- [VrRo12] J. E. de Vries and Y. Rosenwaks, "Measuring the concentration and energy distribution of interface states using a non-contact corona oxide semiconductor method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 8, p. 082111, Feb. 2012.
- [WDSE11] M. Wilson, J. D'Amico, A. Savtchouk, P. Edelman, A. Findlay, L. Jastrzebski, J. Lagowski, K. Kis-Szabo, F. Korsos, A. Toth, A. Pap, R. Kopecek, and K. Peter, "Multifunction metrology platform for photovoltaics," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, pp. 001748 –001753.

Tables

I. Publications et communications

A) Publications dans revue avec comité de lecture

Impact of the firing step on the Al_2O_3 passivation on p-type Cz Si wafers

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, M. Gauthier, N. Le Quang
JJAP Special Issue (In press)

Electrical and chemical studies on Al_2O_3 passivation activation process

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, D. Aureau, A. Etcheberry, A. Slaoui, T. Schutz-Kuchly, R. Cabal
Proceedings E-MRS in Energy Procedia (doi:10.1016/j.egypro.2014.12.347)

UV and IR laser induced Ablation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN:H}$ and a-Si:H/SiN:H

T. Schutz-Kuchly, A. Slaoui, J. Zelgowski, A. Bahouka, M. Pawlik, J. P. Vilcot, E. Delbos, R. Cabal
EPJ Photovoltaics 5, 55201 (doi: 10.1051/epjpv/2013027)

Coupled use of SKP and C-V measurements to highlight the charge distribution and behavior in the Si/SiO₂/Al₂O₃ stack for silicon solar cells surface passivation

M. Pawlik, F. Morini, C. Sion, D. Aureau, A. Etcheberry, E. Dubois, J-P. Vilcot
thin solid films (soumis)

B) Conférences avec comité de lecture

[POSTER] Impact of the firing step on the Al_2O_3 passivation on p-type Cz Si wafers

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, M. Gauthier, N. Le Quang
WCPEC-6 (23-27 Novembre 2014, Kyoto)

[Oral] Electrical and chemical studies on Al_2O_3 passivation activation process

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, D. Aureau, A. Etcheberry, A. Slaoui, T. Schutz-Kuchly, R. Cabal
E-MRS (26-30 Mai 2014, Lille)

[Oral] Coupled used of SKP and C-V measurements to highlight the charge distribution and behavior in the Si/SiO₂/Al₂O₃ stack for silicon solar cells surface passivation.

M. Pawlik, F. Morini, C. Sion, D. Aureau, A. Etcheberry, E. Dubois, J-P. Vilcot
E-MRS (11-15 Mai 2015, Lille)

C) Conférences sans comité de lecture

[POSTER] Passivation activation by Al_2O_3 ALD after 450°C annealing and RTA at 830°C

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, M. Gauthier, N. Le Quang, D. Aureau, R. Cabal
JNPV 2014 (2-5 Décembre 2014, Dourdan)

[POSTER] Cleaning and solar cells passivation by Plasma Enhanced Atomic Layer deposition

M. Pawlik, J. P. Vilcot, M. Halbwax, T. Schutz-Kuchly, A. Slaoui, D. Aureau, M. Bouttemy, R. Cabal
JNPV 2013 (3-6 Décembre 2013, Dourdan)

II. Index des abréviations

μPCD:	(<i>microwave-induced PCD</i>) Mesure de la PCD à l'aide de microondes.
AFM:	(<i>Atomic Force Microscope</i>) Microscope à force atomique.
Al-BSF:	Aluminium-BSF, passivation BSF obtenue par diffusion de l'aluminium en face arrière.
ALD:	(<i>Atomic Layer Deposition</i>) Dépôt de couches atomiques.
ANR:	Agence National de la Recherche.
ARC:	(<i>Anti-reflective Coating</i>) Couche antireflets.
BSF:	(<i>Back Surface Field</i>) Passivation par effet de champ, obtenue par surdopage du silicium en face arrière.
CHF/CLF:	Capacité Haute Fréquence/Capacité Basse (<i>Low</i>) Fréquence.
CMOS:	(<i>Complementary Metal Oxyde Semiconductor</i>) Composants avec une technologie MOS
CPD:	(<i>Contact Potential Difference</i>) Différence de potentiel de contact.
C-V:	(<i>Capacitance-Voltage</i>) Courbe mesurant la tension en fonction de la capacité.
CVD:	(<i>Chemical Vapor Deposition</i>) Dépôt chimique par voie gazeuse.
FAV/FAR:	Face Avant/Face Arrière.
FF:	(<i>Fill Factor</i>) Facteur de remplissage d'une cellule solaire.
FGA:	(<i>Forming Gas Anneal</i>) Recuit réalisé dans un four comportant du gaz (H ₂ et N ₂).
FIB:	(<i>Focused Ion Beam</i>) Sonde ionique focalisée, utilisée pour de la microfabrication.
FTIR:	(<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
FWHM:	(<i>Full Width at Half Maximum</i>) Largeur à mi-hauteur.
HF-LF:	Haute Fréquence/Basse (<i>Low</i>) Fréquence. Autre nom de la méthode Castagné-Vapaille pour l'extraction de la densité d'interface à partir de courbes C-V.
HI:	Haute Injection, équivalent à un éclairage intense.
HR-TEM:	TEM à Haute résolution.
IBC:	(<i>Interdigitated Back Contact</i>) Cellule solaire avec des contacts inter-digités en face arrière.
ICP:	(<i>Inductively Coupled Plasma</i>) Plasma couplé par induction, type de source plasma générée par induction électromagnétique.
IR:	Infrarouge.
KOH:	Hydroxyde de potassium, utilisée pour la gravure de silicium lors du polissage chimique ou de la texturisation.
LI:	Faible (<i>Low</i>) Injection, équivalent à un faible éclairage.
LID:	(<i>Light Induced Degradation</i>) Dégradation induite par éclairage suite à la création de composés bore-oxygène.

MCD:	(<i>Minority Carrier Density</i>) Densité de porteur minoritaire.
MEB:	(<i>Scanning Electron Microscopy</i>) Microscopie Electronique à Balayage.
MOS:	Métal Oxyde Semiconducteur.
MOSFET:	(<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor</i>) Transistor MOS à effet de champ.
OPAL-2:	Logiciel de simulation de type « <i>ray tracing</i> » développé par PV Lighthouse.
PCD:	(<i>PhotoConductance Decay</i>) Méthode de mesure de la vitesse de décroissance de la photoconductance.
PE-ALD:	Dépôt ALD assisté par Plasma.
PECVD:	(<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>) Dépôt Chimique en phase vapeur assisté par plasma.
PERC:	(<i>Passivated Emitter and Rear Contacts solar cells</i>) Cellules solaires silicium avec émetteur et contact arrière passivés.
PERL:	(<i>Passivated Emitter, Rear Locally-diffused solar cells</i>) Technologie PERC avec un BSF diffusé localement en face arrière.
PERT:	(<i>Passivated Emitter, Rear Totally diffused solar cells</i>) Cellules solaires silicium avec émetteur passivés et BSF pleine plaque en face arrière.
PSQ:	Pseudo Square, cellule solaire carrée dont les angles ont été coupés.
PV:	Photovoltaïque.
PVD:	(<i>Physical Vapor Deposition</i>) Dépôt physique en phase vapeur.
QSS:	(<i>Quasi Static State</i>) Etat quasi-statique, ou état d'équilibre.
QSSPCD:	Méthode de mesure de la durée de vie de porteur de charge par PCD à l'équilibre.
RF:	Radiofréquence.
RTA:	(<i>Rapid Thermal Anneal</i>) Recuit rapide aussi appelé recuit "flash".
SIMS:	(<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>) Spectrométrie de masse à ionisation secondaires.
SRH:	Shockley -Read-Hall, type de recombinaisons liée aux défauts du matériau.
TEM:	(<i>Transmission Electron Microscopy</i>) Microscopie électronique à transmission.
Th-ALD:	Dépôt ALD par oxydation thermique.
TMA:	Triméthylaluminium, précurseur d'aluminium pour les dépôts ALD.
TOF-SIMS:	(<i>Time Of Flight</i>) SIMS par mesure de temps de vol.
UV:	Ultraviolet.
VBA:	(<i>Visual Basic for Applications</i>) Language de programmation utilisé pour réaliser l'extraction automatique des données à partir des courbes C-V.
XPS:	(<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>) Spectrométrie photoélectronique X.

III. Table des illustrations

FIGURE 1 : EVOLUTION DE LA PUISSANCE CUMULEE D'ENERGIE D'ORIGINE PHOTOVOLTAÏQUE INSTALLEE DANS LE MONDE SUR LA PERIODE 2000 A 2013 [MAOR14]	1
FIGURE 2 : COURBE D'APPRENTISSAGE DES MODULES PHOTOVOLTAÏQUES ENTRE 1980 ET 2012 [MIBA13]	2
FIGURE 3 : REPARTITION DES COUTS D'UNE CELLULE EN 2012 (A) ET AVEC LES AMELIORATIONS TECHNOLOGIQUES ATTENDUES DANS LE FUTUR (B)	4
FIGURE 1-1 : STRUCTURE SIMPLIFIEE D'UNE CELLULE SOLAIRE SILICIUM DE TYPE P.	10
FIGURE 1-2 : CREATION ET COLLECTE DES PAIRES ELECTRON-TROU DANS UNE JONCTION PN.	10
FIGURE 1-3 : (A) CELLULE DE TYPE PERC, (B) CELLULE BIFACIALE.	11
FIGURE 1-4 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA CROISSANCE FLOAT ZONE (Fz) (A) ET CZOCRALSKI (Cz) (B).	13
FIGURE 1-5 : CONTRIBUTION DES DIFFERENTS TYPES DE RECOMBINAISONS A LA DUREE DE VIE EFFECTIVE. COURBES OBTENUES AVEC LE PROGRAMME DE PV LIGHTHOUSE ET LA THESE DE M. KERR [KEOT02].	18
FIGURE 1-6 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU SILICIUM (100). LIAISONS PENDANTES ET CONFIGURATION DES PIEGES DE TYPE P_{B0} ETP_{B1}	19
FIGURE 1-7 : REMPLISSAGE DES PIEGES DE SURFACE AVEC LA POSITION DU NIVEAU DE FERMI ET LA COURBURE DE BANDE.	20
FIGURE 1-8 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA DENSITE DE DEFECT D'INTERFACE POUR DES PIEGES DE TYPE P_{B0} (A) ET P_{B1} (B) [CLKK07].	21
FIGURE 1-9 : PASSIVATION CHIMIQUE EN COMBLANT LES LIAISONS PENDANTES AVEC DES ELEMENTS EXTERIEURS.	22
FIGURE 1-10 : DEFINITION DES GRANDEURS SUR LE DIAGRAMME DE BANDE DE SILICIUM TYPE P.	23
FIGURE 1-11 : REPULSION DES PORTEURS MINORITAIRES DE CHARGE PAR EFFET DE CHAMP.	24
FIGURE 1-12 : VARIATION DE LA DENSITE DE CHARGES DE SURFACE TOTALE EN FONCTION DE LA COURBURE DE BANDE, POUR UN SILICIUM TYPE P AVEC UN DOPAGE $N_A=5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ A $T=300^\circ\text{K}$	25
FIGURE 1-13 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE CHARGES SURFACIQUE EN FONCTION DE LA COURBURE DE BANDE. COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS THEORIQUES ET CEUX OBTENUS VIA LE LOGICIEL DE SIMULATION PC1D	26
FIGURE 1-14 : INFLUENCE DU RATIO BORE/OXYGENE SUR LA DUREE DE VIE EN VOLUME DES PORTEURS, τ_{BULK} [BOSS05]	27
FIGURE 1-15 : REGENERATION DE LA DUREE DE VIE AVEC UN RECUI A 450°C ET COMPARAISON ENTRE UN ECHANTILLON SOUS ECLAIRAGE AMBIANT ET UN GARDE DANS L'OBSCURITE (Si Cz TYPE P, $1-5 \Omega.\text{cm}$)	27
FIGURE 1-16 : SCHEMA EXPLICATIF DE LA PASSIVATION PAR EFFET DE CHAMP ET DU COURT-CIRCUIT PARASITE	29
FIGURE 1-17 : EFFET DU RECUI SUR L'ORGANISATION DE L'INTERFACE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (A) ET MISE EN EVIDENCE DU SiO_x D'INTERFACE PAR IMAGE TEM (B) [NOWW12]	31
FIGURE 2-1 : PRINCIPE DE MESURE DE LA DUREE DE VIE EFFECTIVE DES PORTEURS (SINTON WCT 120)	45
FIGURE 2-2 : DETERMINATION DE LA CONSTANCE OPTIQUE, f_{opt} , EN COMPARANT LES COURBES OBTENUES EN MODE QUASI-STATIQUE (QSS) ET TRANSITOIRE (TRANSIENT)	46
FIGURE 2-3 : PRINCIPE D'EXCITATION LUMINEUSE (A) ET DE DETECTION MICROONDE (B) DU SEMILAB	47
FIGURE 2-4 : PROFONDEUR D'ABSORPTION DANS LE SILICIUM ET PLAGE D'EXCITATION DES EQUIPEMENTS SINTON WCT 120 ET SEMILAB μPCD	48
FIGURE 2-5 : BANC DE MESURES C-V	49
FIGURE 2-6 : SCHEMA EQUIVALENT DE STRUCTURE MOS PERMETTANT D'EXTRAIRE LA VALEUR DE CAPACITE ET DE CONDUCTANCE DEDUIT DE LA MESURE DE L'IMPEDANCE	50
FIGURE 2-7 : COURBES THEORIQUES NORMALISEES DE CAPACITE EN HAUTE (CHF) ET BASSE (CLF) FREQUENCE POUR UNE STRUCTURE MOS SUR SILICIUM TYPE P EN FONCTION DE LA TENSION DE POLARISATION DE L'ELECTRODE [NiBr82].	50
FIGURE 2-8 : MODELE ELECTRIQUE EQUIVALENT DE LA STRUCTURE MOS	51
FIGURE 2-9 : ILLUSTRATION DES DIFFERENTS REGIMES DE CAPACITE EN FONCTION DE LA TENSION DE POLARISATION	52
FIGURE 2-10 : REPARTITION DES CHARGES AU SEIN D'UN SiO_2 DEPOSE SUR DU SILICIUM TYPE-P	53
FIGURE 2-11 : « TRIANGLE DE DEAL », ILLUSTRANT LA DIMINUTION DES CHARGES FIXES APRES RECUI SOUS OXYGENE [DSGS67] ..	54
FIGURE 2-12 : EFFET DE LA CHARGE EFFECTIVE SUR LA CARACTERISTIQUE C-V (Si TYPE P)	55
FIGURE 2-13 : METHODE DE DETERMINATION DE V_{fb} PAR COMPARAISON AVEC LA COURBE THEORIQUE IDEALE	56
FIGURE 2-14 : ILLUSTRATION DE LA DETERMINATION DE V_{fb} PAR LA METHODE DU $1/C^2$	57

FIGURE 2-15 : PRINCIPE D'EXTRACTION DE V_{fb} PAR LA METHODE DE LA FONCTION DE MASERJAN.....	58
FIGURE 2-16 : MISE EN EVIDENCE DE LA PRESENCE DE DEFAUTS D'INTERFACE SUR LES CARACTERISTIQUES C-V: LA TRANSITION ENTRE LES REGIMES D'ACCUMULATION ET D'INVERSION EST MOINS "BRUTALE" (CAS D'UNE COUCHE D' Al_2O_3 SUR UN SI DE TYPE P) ..	59
FIGURE 2-17 : METHODE D'OBTENTION DE L'EVOLUTION DE LA POLARISATION DE GRILLE V_g EN FONCTION DE LA COURBURE DE BANDE EN SURFACE ψ_s	59
FIGURE 2-18 : COURBES EXPERIMENTALES EN HAUTE ET BASSE FREQUENCES. LA COURBE BASSE FREQUENCE EST IMPACTEE PAR LA PRESENCE DE LA CAPACITE D'INTERFACE C_{it}	60
FIGURE 2-19 : SCHEMA EQUIVALENT DE LA STRUCTURE MOS UTILISE POUR LA MESURE DE $G_{pw}(\omega)$	61
FIGURE 2-20 : PAGE PRINCIPALE DU PROGRAMME D'EXTRACTION DES DONNEES DE COURBES C-V. 4 ZONES PRINCIPALES SONT IDENTIFIABLES : DONNEES SUR LES FICHIERS A TRAITER(A), LES PARAMETRES GENERAUX ET TYPE D'EXTRACTION (B), LES RESULTATS(C) ET LE POST-TRAITEMENT (D).	63
FIGURE 2-21 : PRINCIPE DE MESURE DU TRAVAIL DE SORTIE D'UN ECHANTILLON PAR KELVIN PROBE	64
FIGURE 2-22 : IMPACT DE LA PRESENCE D'UN OXYDE SUR LA MESURE DE POTENTIEL DE SURFACE.....	65
FIGURE 2-23 : EXEMPLES DE SPECTRES XPS DE L'OXYGENE, L'ALUMINIUM ET DU SILICIUM AVANT ET APRES RECUIT	67
FIGURE 3-1 : LIAISON Si-H POSSIBLE A TEMPERATURE AMBIANTE [NORT91].....	73
FIGURE 3-2 : EVOLUTION DE LA PASSIVATION DE SURFACE OBSERVEE (A) SUR SILICIUM TYPE P VIA LA DUREE DE VIE DES PORTEURS MINORITAIRES ET (B) SUR EMETTEUR BORE VIA LA DENSITE DE COURANT D'EMETTEUR EN FONCTION DU PROCEDE DE NETTOYAGE APPLIQUE ET DU TEMPS PENDANT LEQUEL LES ECHANTILLONS SONT LAISSES SOUS A L'AIR LIBRE APRES NETTOYAGE.....	74
FIGURE 3-3 : ILLUSTRATION DU MODELE DE HELMHOLTZ.....	75
FIGURE 3-4 : DIAGRAMME DE BANDE D'UN ECHANTILLON AVANT LIAISON AVEC LA KELVIN PROBE (A), PUIS EN LIAISON AVEC LA KELVIN PROBE SANS CHARGES DE SURFACE (B), ET AVEC UNE CHARGE DE SURFACE NEGATIVE (C)	76
FIGURE 3-5 : MESURES DU POTENTIEL DE SURFACE PAR KELVIN PROBE EN FONCTION DU PROCEDE DE NETTOYAGE. ECHANTILLONS MIS SOUS VIDE DANS LES 5 MIN SUIVANT LE NETTOYAGE.	77
FIGURE 3-6 : PROTOCOLE DE PASSIVATION UTILISE POUR L'ETUDE DE L'IMPACT DU NETTOYAGE.....	78
FIGURE 3-7 : INFLUENCE DE LA CHIMIE DE PREPARATION POUR LA PASSIVATION D'ECHANTILLONS SUR EMETTEUR DOPE BORE	78
FIGURE 3-8 : INFLUENCE DU NETTOYAGE SUR LA QUALITE DE LA PASSIVATION DE SURFACE AVEC L'EQUIPEMENT SINTON WCT120 MESUREE A $1.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (A) ET AVEC SEMILAB WT2000 (B). LES BARRES D'ERREURS REPRESENTENT LES MAXIMUMS ET MINIMUMS OBTENUS SUR PLUSIEURS ECHANTILLONS.	79
FIGURE 3-9 : IMPACT DE DIFFERENTS PLASMAS DE 30 s A 50 W AVANT DEPOT DE 10 nm d' Al_2O_3	80
FIGURE 3-10 : IMPACT DE L'ETAT DE SURFACE INITIAL DU SI SUR LA DYNAMIQUE DE CROISSANCE D' Al_2O_3 PAR ALD [TCNC03]	81
FIGURE 3-11 : ANALYSE XPS AVEC DECOMPOSITION DE L'ENVELOPPE DU SILICIUM, SUR 50 CYCLES D' Al_2O_3 DEPOSES PAR ALD ET SANS RECUIT D'ACTIVATION. LE PIC A 102eV EST CARACTERISTIQUE D'UN SILICIUM OXYDE.....	82
FIGURE 3-12 : MODELE PROPOSE PAR N.M. TERLINDEN ET AL. [TDVB14]	83
FIGURE 4-1 : BATI BENEQ TFS200 (A GAUCHE DE L'IMAGE) RATTACHE A UNE BOITE A GANTS SOUS ATMOSPHERE INERTE.....	88
FIGURE 4-2 : VUE SCHEMATIQUE DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ALD TFS200	89
FIGURE 4-3 : ILLUSTRATION ET COMPARAISON ENTRE LE SEQUENÇAGE ALD THERMIQUE ET ALD PLASMA POUR 1 CYCLE DE DEPOT. LES DONNEES REPRESENTATIVES POUR UN DEPOT DE 20 nm d' Al_2O_3 SONT AUSSI DONNEES.	89
FIGURE 4-4 : PRINCIPE DE CROISSANCE DE L' Al_2O_3 AVEC LE PROCEDE THERMIQUE. (POUR DES RAISONS DE CLARTE DU SCHEMA, LA LIAISON NON COMPLETE EN SURFACE DU SILICIUM EST HORS DU PLAN).	90
FIGURE 4-5 : PRINCIPE DE CROISSANCE DE L' Al_2O_3 AVEC LE PROCEDE PLASMA	91
FIGURE 4-6 : DEPOT "PARASITE" EN PERIPHERIE DES ECHANTILLONS SUR LA FACE OPPOSEE AU DEPOT, PLUS IMPORTANT POUR TH-ALD QUE PE-ALD (ECHANTILLON MC-Si 125 SQ).	91
FIGURE 4-7 : SCHEMA DE VUE EN COUPE DES ECHANTILLONS AVEC EMETTEUR	93
FIGURE 4-8 : UTILISATION DE COURBES SIMULEES POUR REMONTER AUX PARAMETRES DE DUREE DE VIE INTRINSEQUE POUR DES ECHANTILLONS DE QUALITE DIFFERENTE. UN FACTEUR DE CORRECTION EST APPLIQUE SUR LES VALEURS DE MCD DES COURBES EXPERIMENTALES AFIN DE SUPPRIMER LE DECALAGE LATERAL DES COURBES EXPERIMENTALES	95
FIGURE 4-9 : INDICE OPTIQUE DE L' Al_2O_3 OBTENU PAR ELLIPSOMETRIE JUSTE APRES DEPOT.	97
FIGURE 4-10 : LINEARITE DE LA CROISSANCE D' Al_2O_3 PLASMA PAR ALD, DE $1,3 \text{ Å/cycle}$	97
FIGURE 4-11 : INFLUENCE DE L'EPaisseur D'OXYDE D'ALUMINIUM SUR DIFFERENT ECHANTILLONS DE SILICIUM PASSIVE PAR DE L' Al_2O_3 PE-ALD, ET RECUIT A 450°C SOUS N_2	98

FIGURE 4-12 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE DEPOT SUR LA PASSIVATION DE SURFACE PAR 10 NM D'Al ₂ O ₃	100
FIGURE 4-13 : QUALITE DE LA PASSIVATION INFLUENCEE PAR LE TEMPS DE PLASMA LORS DE CHAQUE CYCLE POUR DES ECHANTILLONS DE QUALITE PV (POLISSAGE CHIMIQUE) (A) ET ELECTRONIQUE (POLISSAGE MECANIQUE) (B)	101
FIGURE 4-14 : EVOLUTION DE LA PASSIVATION DE SURFACE AVEC L'AUGMENTATION DE LA PUISSANCE DU PLASMA D'OXYGENE SUR QUALITE PV (A) ET QUALITE ELECTRONIQUE (B)	102
FIGURE 4-15 : INFLUENCE DE LA PUISSANCE DU PLASMA D'OXYGENE (A) ET DE SA DUREE A 50 W (B) SUR L'EPaisseur DE LA COUCHE ET L'INDICE DU MATERIAU. (MESURES ELLIPSOMETRIQUES DE DEPOTS DE 75 CYCLES D'Al ₂ O ₃ RECUIT A 450°C 15 MIN SOUS N ₂)	103
FIGURE 4-16: IMPACT DE LA DUREE DU RECUI REALISEE A 450°C SOUS N ₂ SUR UNE COUCHE DE PASSIVATION DE 10 NM D'Al ₂ O ₃ ET MISE EN EVIDENCE DE L'ACTIVATION DE LA PASSIVATION PAR CE RECUI.	105
FIGURE 4-17 : RECAPITULATIF DE L'OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT DE LA COUCHE DE PASSIVATION Al ₂ O ₃ SUR SILICIUM POUR DES ECHANTILLONS DE QUALITE PV. LES COURBES BLEUES POINTILLEES DONNENT LA DUREE DE VIE EFFECTIVE MAXIMUM MESUREE. LES COURBES NOIRES CONTINUES DONNENT LA DENSITE DE PORTEURS MINORITAIRES CORRESPONDANT AU MAXIMUM DE T _{EFF}	107
FIGURE 4-18 : RECAPITULATIF DE L'OPTIMISATION DES PARAMETRES DE DEPOT DE LA COUCHE DE PASSIVATION Al ₂ O ₃ SUR SILICIUM POUR DES ECHANTILLONS DE QUALITE ELECTRONIQUE. LES COURBES BLEUES POINTILLEES DONNENT LA DUREE DE VIE EFFECTIVE MAXIMUM MESUREE. LES COURBES NOIRES CONTINUE DONNE LA DENSITE DE PORTEURS MINORITAIRES CORRESPONDANT AU MAXIMUM DE T _{EFF}	108
FIGURE 5-1 : PROTOCOLE DE REALISATION DES ECHANTILLONS POUR GARANTIR LA RELATION ENTRE MESURES ELECTRIQUES ET CHIMIQUES.....	114
FIGURE 5-2 : PROCEDE DE REALISATION DE LA STRUCTURE MOS POUR EVITER TOUTE DEGRADATION DE L'OXYDE	114
FIGURE 5-3 : MASQUE PHYSIQUE (SUBSTRAT SI USINE EN ICP) ET ECHANTILLON APRES EVAPORATION Ti/AU EN FACE AVANT	115
FIGURE 5-4 : EFFET DE L'INJECTION DE CHARGES POSITIVES A L'INTERFACE EN REGIME D'ACCUMULATION (VIA L'EXCURSION EN TENSION DE POLARISATION UTILISEE LORS DE LA MESURE) SUR LA MESURE C-V. EN INSERT, INFLUENCE DE CETTE EXCURSION EN TENSION SUR LA DETERMINATION DE V _{FB}	116
FIGURE 5-5 : EFFET DE L'INJECTION DE CHARGES NEGATIVES A L'INTERFACE EN REGIME D'INVERSION ET DE FORTE INVERSION (VIA L'EXCURSION EN TENSION DE POLARISATION UTILISEE LORS DE LA MESURE) SUR LA MESURE C-V. EN INSERT, INFLUENCE DE CETTE EXCURSION EN TENSION SUR LA DETERMINATION DE V _{FB}	116
FIGURE 5-6 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE CHARGES EFFECTIVES EN FONCTION DE LA DUREE DU RECUI (450°C SOUS N ₂) ET DE L'EPaisseur DE LA COUCHE D'Al ₂ O ₃	118
FIGURE 5-7 : MESURES PAR ELLIPSOMETRIE DES DEPOTS PE-ALD DE 50, 75 ET 150 CYCLES MONTRANT LA MODIFICATION PHYSIQUE DE LA COUCHE PENDANT LE RECUI D'ACTIVATION A 450°C SOUS N ₂	119
FIGURE 5-8 : ILLUSTRATION DE LA CORRECTION DE LA RESISTANCE SERIE, A L'AIDE DE LA MESURE DE LA CONDUCTANCE PARALLELE G _p	120
FIGURE 5-9 : DENSITE DE DEFATS D'INTERFACE EN FONCTION DU TEMPS DE RECUI D'ACTIVATION A 450°C SOUS N ₂ . LES RESULTATS SONT DONNES POUR LES TROIS METHODES D'EXTRACTIONS.	120
FIGURE 5-10 : EVOLUTION DE LA REPARTITION ENERGETIQUE DE Dit EN FONCTION DE L'EPaisseur D'OXYDE ET DES TEMPS DE RECUI.	121
FIGURE 5-11 : DENSITE DE DEFATS D'INTERFACE EN FONCTION DE L'EPaisseur DE LA COUCHE ET DE LA DUREE DU RECUI D'ACTIVATION.....	122
FIGURE 5-12 : MESURE DE CPD SUR LES ECHANTILLONS PASSIVES PAR Al ₂ O ₃ ET RECUI A 450°C SOUS N ₂	123
FIGURE 5-13 : ENSEMBLE DES VALEURS POSSIBLES DE Q _{SS} POUR 7 NM D'Al ₂ O ₃ , ET ZONE D'EXCLUSION DUE AUX VALEURS NEGATIVES DE Q _{EFF} QUI FORCENT LA COURBURE DE BANDE EN ZONE D'ACCUMULATION.....	124
FIGURE 5-14 : EVOLUTION DES CHARGES A L'INTERFACE Si/SiO ₂ . DIFFERENCIATION DES CHARGES EN SURFACE DU SILICIUM Q _{SS} ET CELLE DANS L'OXYDE D'ALUMINIUM Q _{OX}	125
FIGURE 5-15 : MESURES SIMS SUR SILICIUM PASSIVE PAR 20 NM D'Al ₂ O ₃ , AVEC UN TEMPS DE RECUI VARIABLE. LES COURBES SONT NORMALISEES GRACE AUX COURBES D'OXYGENE ET DE SILICIUM.	126
FIGURE 5-16 : PROFILS XPS REALISES SUR DES ECHANTILLONS DE 7 NM D'Al ₂ O ₃ . LES ENERGIES DE VALENCE (NON REPRESENTES ICI) DE CHAQUE ECHANTILLON COÏNCIDENT, ET CONFIRMENT L'ABSENCE D'EFFET DE CHARGE. LES DECALAGES SONT UNIQUEMENT DUS A LA MODIFICATION DES ENERGIES DE LIAISON DANS LES COUCHES.....	127

FIGURE 5-17 : EVOLUTION DES QUANTITES D'OXYGENE ET D'ALUMINIUM AVEC L'ÉPAISSEUR D' Al_2O_3 MESURÉE A L'ELLIPSOMETRE	128
FIGURE 5-18 : DISTRIBUTION DES CHARGES DANS LA STRUCTURE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ LORS DU DEPOT ALD POUR 3 NM (A), 7 NM (B) ET 20 NM (C)	130
FIGURE 5-19 : DYNAMIQUE DES CHARGES DES DEFATS D'INTERFACE AVEC L'AUGMENTATION DE L'ÉPAISSEUR D' Al_2O_3 ET APRES RECUI 15 MIN A 450°C SOUS N_2 POUR 3 NM (A), 7 NM(B) ET 20 NM (C).....	131
FIGURE 5-20 : EFFET DE L'AJOUT D'UN PLASMA D'HYDROGENE LORS DU DEPOT ALD. ETUDE SUR ECHANTILLONS DE QUALITE PV (A) ET VARIATION DES MAXIMUMS (B), AINSI QUE L'ETUDE SUR QUALITE ELECTRONIQUE (C).....	133
FIGURE 5-21 : ENCAPSULATION DE 30 CYCLES D' Al_2O_3 PE-ALD PAR 45 CYCLES D' Al_2O_3 TH-ALD SUR ECHANTILLONS DE QUALITE PV (A) ET DE QUALITE ELECTRONIQUE (B).....	134
FIGURE 6-1 : INDICE OPTIQUE DE LA COUCHE D' Al_2O_3 DEPOSE PAR PE-ALD A 200°C ET DU $\text{SiN}_x\text{:H}$ DEPOSE PAR PECVD A 400°C (ICUBE)	138
FIGURE 6-2 : SPECTRE DE REFLECTIVITE POUR DIFFERENTS EMPILEMENTS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$	139
FIGURE 6-3 : APPARITION DE CLOQUES SUR ECHANTILLONS AVEC COUCHE Al_2O_3 (PE-ALD 200°C) DE A) 10 NM, B) 20 NM ET C) 20 NM AVEC ENCAPSULATION SiN_x DE 80 NM (PVD 40 KHZ A 400°C) AYANT SUBI LE FIRING DES CONTACTS.....	140
FIGURE 6-4 : PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE DES CLOQUES DE L' Al_2O_3 . VUE DU DESSUS (A), ET VUE DE LA TRANCHE SUITE A UNE COUPE FIB (B).	141
FIGURE 6-5 : EFFET DE CLOQUAGE SUR UN ECHANTILLON AYANT SUBI UN PLASMA D'HYDROGENE PRE-DEPOT D' Al_2O_3 PE-ALD DE 30 NM, SUIVI D'UN RECUI DE TYPE FIRING. UNE BULLE DE DIAMETRE $166\ \mu\text{m}$ EST OBSERVEE.	142
FIGURE 6-6 : RELATION ENTRE LA PRESENCE DE CLOQUE ("BLISTER") DANS LA COUCHE DE PASSIVATION ET LA QUALITE DE PASSIVATION DE SURFACE PAR DE L' Al_2O_3 ALD [HeGK12].	142
FIGURE 6-7 : EVOLUTION DE LA QUALITE DE LA PASSIVATION DE SURFACE TOUT AU LONG DU PROCESSUS DU DEPOT DES COUCHES VIA LE SUIVI DE LA DENSITE DE COURANT DE SATURATION DE L'EMETTEUR J_{0e} (A), ET LA TENSION DE CIRCUIT OUVERT IMPLICITE V_{oc} (B).....	145
FIGURE 6-8 : DECROISSANCE DE LA QUALITE DE LA PASSIVATION DE SURFACE SUR UN ECHANTILLON 20 NM Al_2O_3 / 20 NM $\text{SiN}_x\text{:H}$	145
FIGURE 6-9 : HYSTERESIS DES COURBES C-V APRES CHAQUE ETAPE DE RECUI.	146
FIGURE 6-10 : EVOLUTION DE LA DENSITE DE CHARGES EFFECTIVES POUR CHAQUE ETAPE DU PROCESSUS DE PASSIVATION PAR $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$	146
FIGURE 6-11 : DENSITE DE DEFATS D'INTERFACE EN FONCTION DE LEUR POSITION DANS LE GAP DU SILICIUM.	147
FIGURE 6-12 : PROFILS SIMS SUR LES DIFFERENTES ETAPES DU PROCEDE POUR LES ELEMENTS HYDROGENE, SILICIUM, OXYGENE ET ALUMINIUM. UN ZOOM SUR LE PROFIL HYDROGENE EST REPRESENTE POUR LA MISE EN VALEUR DU COMPORTEMENT A L'INTERFACE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	148
FIGURE 6-13: SPECTRES XPS DU SILICIUM Si2P A TRAVERS UNE STRUCTURE $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$	149
FIGURE 6-14 : POSITION DES INTERFACES ET POURCENTAGES ATOMIQUES AU SEIN DE LA STRUCTURE $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$	150
FIGURE 6-15: IMPACT DES ETAPES DU PROCEDE DE FABRICATION DU BICOUCHE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$ SUR LA POSITION DES PICS XPS DES PRINCIPAUX ELEMENTS	152
FIGURE 6-16 : RECAPITULATIF DES PROFILS SIMS DE L'HYDROGENE (A), ENERGIE TYPIQUE DU SiO_x (B) ET LE MAXIMUM DE DETECTION DU SiO_x EN FONCTION DE LA GRAVURE XPS (c).	153
FIGURE 6-17 : RECAPITULATIF DE LA VARIATION DES ENERGIES DE LIAISONS DE L' $\text{Al}2\text{P}$ ET $\text{Si}2\text{P}$ EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DE GRAVURE	154
FIGURE 7-1 : COMPARAISON ENTRE L'ACTIVATION DE LA PASSIVATION PAR FIRING ET PAR RECUI A 450°C	161
FIGURE 7-2 : IMAGES AFM ILLUSTRANT LA DENSIFICATION DE LA COUCHE D' Al_2O_3 APRES LE RECUI D'ACTIVATION (c)-(d) AINSI QU'UN PHENOMENE DE NANO-CLOQUAGE APRES L'ETAPE DE FIRING (E)-(F), COMPAREES A L'ETAT NON RECUI POREUX (A)-(B).	162
FIGURE 7-3 : PRESENCE ET REDUCTION DE L'HYSTERESIS DES MESURES C-V LORS DES DIFFERENTS RECUI.	163
FIGURE 7-4 : DENSITE DE CHARGES EFFECTIVES, Q_{eff} , EN FONCTION DU TYPE DE RECUI.	164
FIGURE 7-5 : INFLUENCE DU TYPE DE RECUI POST DEPOT SUR LA DENSITE DE DEFATS D'INTERFACE D_{it} . VALEURS EXTRAITES GRACE A LA METHODE DE THERMAN A TRAVERS LE GAP DU SILICIUM (A), ET APPRECIATION DE LEUR EVOLUTION AU NIVEAU DE FERMI (B)	165

FIGURE 7-6 : PROFILS SIMS DE D'HYDROGENE, DU CARBONE, DU SiO_2 ET DE L'ISOTOPE 18 DE L'OXYGENE POUR LES DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMIQUES ETUDIES.....	166
FIGURE ANNEXE I-1: PRINCIPE DE DEPOT DE CHARGE DE CORONA ET MESURE PAR SONDE DE KELVIN	174
FIGURE ANNEXE I-2 : INVERSE DU TEMPS DE VIE, CORRIGE DES RECOMBINAISONS D'AUGER, SUR UN ECHANTILLON TYPE-N PASSIVE PAR SiN_x PECVD. LA COURBE NOIRE REPRESENT LA MESURE AVANT LES CHARGES. [NURW10]	174
FIGURE ANNEXE II-1 : REALISATION DU MASQUE PHYSIQUE	176
FIGURE ANNEXE III-1 : SCHEMA DU REACTEUR ECR-PECVD	177

IV. Table des tableaux

TABLEAU 1-1 : EVOLUTION DES PARAMETRES RECORD DES CELLULES DE PANASONIC	3
TABLEAU 1-1 : ETAT DE L'ART DES DUREES DE VIE STABILISEES SUR SUBSTRAT CZ DE TYPE P 1-5 Ωcm	32
TABLEAU 1-2 : ETAT DE L'ART DE LA PASSIVATION SUR EMETTEUR TYPE P 60 Ω/\square SUR SI TYPE CZ	32
TABLEAU 3-1: CHIMIES DE NETTOYAGE UTILISEES	72
TABLEAU 3-2 : ELECTRONEGATIVITE, SUR L'ECHELLE DE PAULING ($x_{\text{MAX}} = 4$), DES ELEMENTS CHIMIQUES	76
TABLEAU 4-1 : VALEURS OPTIMALES OBTENUES POUR 3 TYPES D'ECHANTILLONS	109
TABLEAU 5-1 : RECAPITULATIF DE L'ORIGINE DES CHARGES ET CORRELATION AVEC LES MESURES.....	129
TABLEAU 6-1 : REFLECTIVITE EFFECTIVE DU BICOUCHE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiN}_x\text{:H}$	139
TABLEAU 6-2 : PROCEDES DE REALISATION ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS	144
TABLEAU 7-1 : PROTOCOLE DE REALISATION DES DIFFERENTS ECHANTILLONS APRES NETTOYAGE HF.....	160
TABLEAU ANNEXE III-1 : PARAMETRES INITIAUX DU DEPOT A- $\text{SiN}_x\text{:H}$	176

Références bibliographiques

- [AbGW93] A. G. Aberle, S. Glunz, and W. Warta, "Field effect passivation of high efficiency silicon solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 29, no. 2, pp. 175–182, Mar. 1993.
- [ADVA06] G. Agostinelli, A. Delabie, P. Vitanov, Z. Alexieva, H. F. W. Dekkers, S. De Wolf, and G. Beaucarne, "Very low surface recombination velocities on p-type silicon wafers passivated with a dielectric with fixed negative charge," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3438–3443, Nov. 2006.
- [AHRR00] H. Angermann, W. Henrion, A. Röseler, and M. Rebien, "Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 73, no. 1–3, pp. 178–183, avril 2000.
- [Alba14] A. M. Albadri, "Characterization of Al_2O_3 surface passivation of silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 451–455, juillet 2014.
- [ASHA97] P. P. Altermatt, J. Schmidt, G. Heiser, and A. G. Aberle, "Assessment and parameterisation of Coulomb-enhanced Auger recombination coefficients in lowly injected crystalline silicon," *J. Appl. Phys*, vol. 82, no. 10, pp. 4938–4944, Nov. 1997.
- [BAAB11] D. L. Bätzner, Y. Andraut, L. Andreetta, A. Büchel, W. Frammelsberger, C. Guerin, N. Holm, D. Lachenal, J. Meixenberger, P. Papet, B. Rau, B. Strahm, G. Wahli, and F. Wünsch, "Properties of high efficiency silicon heterojunction cells," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 153–159, 2011.
- [BBRH93] R. B. Beck, T. Brozek, J. Ruzyllo, S. D. Hossain, and R. E. Tressler, "Effect of carbon on thermal oxidation of silicon and electrical properties of SiO_2 -Si structures," *J. Electron. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 689–694, Jun. 1993.
- [BEMK11] S. Bordihn, P. Engelhart, V. Mertens, G. Kesser, D. Köhn, G. Dingemans, M. M. Mandoc, J. W. Müller, and W. M. M. Kessels, "High surface passivation quality and thermal stability of ALD Al_2O_3 on wet chemical grown ultra-thin SiO_2 on silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 654–659, 2011.
- [BHSK08] J. Benick, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, O. Schultz, and S. W. Glunz, "High efficiency n-type Si solar cells on Al_2O_3 -passivated boron emitters," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, p. 253504, Jun. 2008.
- [BoSS05] K. Bothe, R. Sinton, and J. Schmidt, "Fundamental boron-oxygen-related carrier lifetime limit in mono- and multicrystalline silicon," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 4, pp. 287–296, Jun. 2005.
- [BRLG10] J. Benick, A. Richter, T.-T. A. Li, N. E. Grant, K. R. McIntosh, Y. Ren, K. J. Weber, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Effect of a post-deposition anneal on Al_2O_3 /Si interface properties," in *2010 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2010, pp. 000891–000896.
- [BSMH10] R. Bock, J. Schmidt, S. Mau, B. Hoex, and R. Brendel, "The Concept:-Type Silicon Solar Cells With Surface-Passivated Screen-Printed Aluminum-Alloyed Rear Emitter," *Electron Devices IEEE Trans. On*, vol. 57, no. 8, pp. 1966–1971, 2010.

- [Burr08] M. Z. Burrows, *Role of Silicon Hydride Bonding Environment in Alpha-silicon:hydrogen Films for C-silicon Surface Passivation*. ProQuest, 2008.
- [BZSH11] J. Benick, K. Zimmermann, J. Spiegelman, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Rear side passivation of PERC-type solar cells by wet oxides grown from purified steam," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 19, no. 3, pp. 361–365, 2011.
- [CaVa71] R. Castagné and A. Vapaille, "Description of the SiO₂/Si interface properties by means of very low frequency MOS capacitance measurements," *Surf. Sci.*, vol. 28, no. 1, pp. 157–193, Nov. 1971.
- [Chan03] Y. Chang, "Etude de caractérisation de matériaux diélectriques de grille à forte permittivité pour les technologies CMOS ultimes." 2003.
- [CLKK07] J. P. Campbell, P. M. Lenahan, A. T. Krishnan, and S. Krishnan, "Location, Structure, and Density of States of NBTI-Induced Defects in Plasma Nitrided pMOSFETs," in *Reliability physics symposium, 2007. proceedings. 45th annual. ieee international*, 2007, pp. 503–510.
- [DESE09] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, F. Einsele, B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Stability of Al₂O₃ and Al₂O₃ /a-SiN_x:H stacks for surface passivation of crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, no. 11, p. 114907, 2009.
- [DESM10] G. Dingemans, P. Engelhart, R. Seguin, M. M. Mandoc, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Comparison between aluminum oxide surface passivation films deposited with thermal ALD, plasma ALD and PECVD," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 003118–003121.
- [DiKe12] G. Dingemans and W. M. M. Kessels, "Status and prospects of Al₂O₃-based surface passivation schemes for silicon solar cells," 2012. http://www.tue.nl/fileadmin/content/faculteiten/tn/PMP/SolarLab_documents/Dingemans_JVSTA.pdf.
- [DiSK11] G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Excellent Si surface passivation by low temperature SiO₂ using an ultrathin Al₂O₃ capping film," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 22–24, Jan. 2011.
- [DJYW11] D. Ding, S. R. Johnson, S.-Q. Yu, S.-N. Wu, and Y.-H. Zhang, "A semi-analytical model for semiconductor solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 12, pp. 123104–123104–17, Dec. 2011.
- [DMMH02] S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, and R. Hezel, "Experimental evidence of parasitic shunting in silicon nitride rear surface passivated solar cells," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 10, no. 4, pp. 271–278, 2002.
- [DSES10] G. Dingemans, R. Seguin, P. Engelhart, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films synthesized by thermal and plasma atomic layer deposition," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, vol. 4, no. 1–2, pp. 10–12, Feb. 2010.
- [DSGS67] B. E. Deal, M. Sklar, A. S. Grove, and E. H. Snow, "Characteristics of the Surface-State Charge (Q_{ss}) of Thermally Oxidized Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 3, pp. 266–274, Mar. 1967.

- [DTPP11] G. Dingemans, N. M. Terlinden, D. Pierreux, H. B. Profijt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Influence of the Oxidant on the Chemical and Field-Effect Passivation of Si by ALD Al_2O_3 ," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. H1–H4, Jan. 2011.
- [DTVS11] G. Dingemans, N. M. Terlinden, M. A. Verheijen, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Controlling the fixed charge and passivation properties of $\text{Si}(100)/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfaces using ultrathin SiO_2 interlayers synthesized by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 9, p. 093715, 2011.
- [EaSw85] W. D. Eades and R. M. Swanson, "Calculation of surface generation and recombination velocities at the Si- SiO_2 interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 11, pp. 4267–4276, Dec. 1985.
- [Fran10] S. Franssila, *Introduction to Microfabrication*. John Wiley & Sons, 2010.
- [GHBW02] M. L. Green, M.-Y. Ho, B. Busch, G. D. Wilk, T. Sorsch, T. Conard, B. Brijs, W. Vandervorst, P. I. Räisänen, D. Muller, M. Bude, and J. Grazul, "Nucleation and growth of atomic layer deposited HfO_2 gate dielectric layers on chemical oxide (Si–O–H) and thermal oxide (SiO_2 or Si–O–N) underlayers," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, pp. 7168–7174, Nov. 2002.
- [GIPB12] S. W. Glunz ; R. Preu, D. Biro, "1.16-Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments," in *Comprehensive Renewable Energy*, A. Sayiggh, Ed. Oxford: Elsevier, 2012, pp. 353-387.
- [GPAT08] S. Gatz, H. Plagwitz, P. P. Altermatt, B. Terheiden, and R. Brendel, "Thermal stability of amorphous silicon/silicon nitride stacks for passivating crystalline silicon solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 17, p. 173502, Oct. 2008.
- [GPJW13] A. C. Goodrich, D. M. Powell, T. L. James, M. Woodhouse, and T. Buonassisi, "Assessing the drivers of regional trends in solar photovoltaic manufacturing," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 10, p. 2811, 2013..
- [Gree09] M. A. Green, "The path to 25% silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 17, no. 3, pp. 183–189, 2009.
- [Hall52] R. N. Hall, "Electron-Hole Recombination in Germanium," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 387–387, juillet 1952.
- [HeGK12] L. Hennen, E. H. A. Granneman, and W. M. M. Kessels, "Analysis of blister formation in spatial ALD Al_2O_3 for silicon surface passivation," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012, pp. 001049–001054.
- [HeJa89] R. Hezel and K. Jaeger, "Low-Temperature Surface Passivation of Silicon for Solar Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 2, pp. 518–523, Feb. 1989.
- [HGSK08] B. Hoex, J. J. H. Gielis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "On the c-Si surface passivation mechanism by the negative-charge-dielectric Al_2O_3 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 11, pp. 113703–113703–7, Dec. 2008.
- [HHLS06] B. Hoex, S. B. S. Heil, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Ultralow surface recombination of c-Si substrates passivated by plasma-assisted atomic layer deposited Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 4, p. 042112, Jul. 2006.

- [HJSK09] M. Hofmann, S. Janz, C. Schmidt, S. Kambor, D. Suwito, N. Kohn, J. Rentsch, R. Preu, and S. W. Glunz, "Recent developments in rear-surface passivation at Fraunhofer ISE," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 6–7, pp. 1074–1078, juin 2009.
- [HSBA07] B. Hoex, J. Schmidt, R. Bock, P. P. Altermatt, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Excellent passivation of highly doped p-type Si surfaces by the negative-charge-dielectric Al_2O_3 ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 11, pp. 112107–112107–3, Sep. 2007.
- [HSSB12] B. Hoex, M. C. M. van de Sanden, J. Schmidt, R. Brendel, and W. M. M. Kessels, "Surface passivation of phosphorus-diffused n+-type emitters by plasma-assisted atomic-layer deposited Al_2O_3 ," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 4–6, 2012.
- [JGJJ12] J. Janušonis, A. Galdikas, V. Juzumas, L. Jaraminè, T. Lukštaraupis, D. Andrijauskas, V. Janušonienè, D. Janušonis, and J. Ulbikas, "Electroless copper contacts for low concentration silicon solar cells," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1477, no. 1, pp. 53–56, Oct. 2012.
- [JPSN87] N. M. p Johnson, F. A. Ponce, R. A. Street, and R. J. Nemanich, "Defects in single-crystal silicon induced by hydrogenation," *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 8, pp. 4166–4169, Mar. 1987.
- [KaSw85] D. E. Kane and R. M. Swanson, "Measurement of the emitter saturation current by a contactless photoconductivity decay method," presented at the IEEE photovoltaic specialists conference. 18, 1985, pp. 578–583.
- [KDPT13] R. Kotipalli, R. Delamare, O. Poncelet, X. Tang, L. A. Francis, and D. Flandre, "Passivation effects of atomic-layer-deposited aluminum oxide," *EPJ Photovolt.*, vol. 4, p. 45107, Sep. 2013.
- [KeCu02] M. J. Kerr, A. Cuevas, "General parameterization of Auger recombination in crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 4, pp. 2473–2480, Feb. 2002.
- [Keit07] Keithley Instruments, Inc., "C- V Characterization of MOS Capacitors Using the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System." 2007.
- [KeOt02] M. J. Kerr and others, "Surface, emitter and bulk recombination in silicon and development of silicon nitride passivated solar cells," Australian national university, 2002.
- [KKJJ06] J. Koo, S. Kim, S. Jeon, H. Jeon, Y. Won, and Y. Kim, "Characteristics of Al_2O_3 thin films deposited using dimethylaluminum isopropoxide and trimethylaluminum precursors by the plasma-enhanced atomic-layer deposition method," 2006.
- [KMNY03] K. Kimoto, Y. Matsui, T. Nabatame, T. Yasuda, T. Mizoguchi, I. Tanaka, and A. Toriumi, "Coordination and interface analysis of atomic-layer-deposition Al_2O_3 on Si(001) using energy-loss near-edge structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 21, pp. 4306–4308, Nov. 2003.
- [KSBM13] F. Kersten, A. Schmid, S. Bordihn, J. W. Müller, and J. Heitmann, "Role of Annealing Conditions on Surface Passivation Properties of ALD Al_2O_3 Films," *Energy Procedia*, vol. 38, pp. 843–848, 2013.
- [LiBS11] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt, "Accelerated deactivation of the boron–oxygen-related recombination centre in crystalline silicon," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 9, p. 095009, 2011.

- [Luco00] G. Lucovsky, "A chemical bonding model for the native oxides of the III–V compound semiconductors," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 3, pp. 456–462.
- [LZGZ13] Y. Liu, L. Zhu, L. Guo, H. Zhang, and H. Xiao, "Surface Passivation Performance of Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ on p-type Silicon Substrates," *J. Mater. Sci. Technol.*, Aug. 2013.
- [MaOR14] G. Masson, S. Orlandi, and M. Reking, "Global market outlook for photovoltaics 2014–2018," 2014.
- [MiBa13] A. Mine and J.-L. Bal, "Anticiper le développement du solaire photovoltaïque compétitif," 2013.
- [Mizs02] J. Mizsei, "Fermi-level pinning and passivation on the oxide-covered and bare silicon surfaces and interfaces," *Vacuum*, vol. 67, no. 1, pp. 59–67, Sep. 2002.
- [Mizs91] J. Mizsei, "Surface potential transients of ultrathin SiO₂/Si structures," *Solid-State Electron.*, vol. 34, no. 9, pp. 951–957, Sep. 1991.
- [NiBr82] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. Wiley, 1982.
- [Nort91] J. E. Northrup, "Structure of Si(100)H: Dependence on the H chemical potential," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 3, pp. 1419–1422, juillet 1991.
- [NOWW12] V. Naumann, M. Otto, R. B. Wehrspohn, M. Werner, and C. Hagendorf, "Interface and Material Characterization of Thin ALD- Al₂O₃ Layers on Crystalline Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 312–318, 2012.
- [NuRW10] N. M. Nursam, Y. Ren, and K. J. Weber, "PECVD Silicon Nitride Passivation on Boron Emitter: The Analysis of Electrostatic Charge on the Interface Properties," *Adv. Optoelectron.*, vol. 2010, p. e487406, Jun. 2010.
- [Pcd12] PC1D, "PC1D-Software for modelling a solar cell," 2012.
<http://www.engineering.unsw.edu.au/energy-engineering/pc1d-software-for-modelling-a-solar-cell>.
- [PiPr10] K. Piskorski and H. M. Przewlocki, "The methods to determine flat-band voltage V_{FB} in semiconductor of a MOS structure," in *MIPRO, 2010 Proceedings of the 33rd International Convention*, 2010, pp. 37–42.
- [PJRL12] J. Penaud, P. Jaffrennou, A. Rothschild, and B. Lombardet, "Impact of surface preparation prior to Al₂O₃ deposition for i-PERC cells," in *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2012, pp. 001083–001088.
- [PvOp14] PVLighthouse and OPAL 2, "OPAL 2," 22-Aug-2014.
<http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/OPAL%202/OPAL%202.aspx>.
- [PvRe14] PVLighthouse and Recombinaison, "Recombination calculator," 24-Sep-2014.
<http://www.pvlighthouse.com.au/calculators/Recombination%20calculator/Recombination%20calculator.aspx>.

- [RaLu00] L.-Å. Ragnarsson and P. Lundgren, "Electrical characterization of Pb centers in (100)Si-SiO₂ structures: The influence of surface potential on passivation during post metallization anneal," *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 2, pp. 938–942, Jul. 2000.
- [RBHG11] A. Richter, J. Benick, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Excellent silicon surface passivation with 5 Å thin ALD Al₂O₃ layers: Influence of different thermal post-deposition treatments," *Phys. Status Solidi RRL – Rapid Res. Lett.*, vol. 5, no. 5–6, pp. 202–204, 2011.
- [RePl88] M. L. Reed and J. D. Plummer, "Chemistry of Si-SiO₂ interface trap annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 5776–5793, Jun. 1988.
- [RiBH13] A. Richter, J. Benick, and M. Hermle, "Boron Emitter Passivation With Al₂O₃ and Al₂O₃/SiN_x Stacks Using ALD Al₂O₃," *IEEE J. Photovolt.*, vol. 3, no. 1, pp. 236 –245, Jan. 2013.
- [RTLS11] P. Repo, H. Talvitie, S. Li, J. Skarp, and H. Savin, "Silicon Surface Passivation by Al₂O₃: Effect of ALD Reactants," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 681–687, 2011.
- [RWCS12] A. Richter, F. Werner, A. Cuevas, J. Schmidt, S. W. Glunz, "Improved Parameterization of Auger Recombination in Silicon," *Energy Procedia*, vol. 27, pp. 88-94, 2012.
- [RZBC11] J. M. Rafí, M. Zabala, O. Beldarrain, and F. Campabadal, "Deposition Temperature and Thermal Annealing Effects on the Electrical Characteristics of Atomic Layer Deposited Al₂O₃ Films on Silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, pp. G108–G114, May 2011.
- [SASS10] S. Steingrube, P. P. Altermatt, D. S. Steingrube, J. Schmidt, and R. Brendel, "Interpretation of recombination at c-Si/SiN_x interfaces by surface damage," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 1, p. 014506, 2010.
- [SAZW10] S. Steingrube, P. P. Altermatt, D. Zielke, F. Werner, J. Schmidt, and R. Brendel, "Reduced passivation of silicon surfaces at low injection densities caused by H-induced defects," *Proc 25th EPSEC*, p. 1748, 2010.
- [ScAH97] J. Schmidt, A. G. Aberle, and R. Hezel, "Investigation of carrier lifetime instabilities in Cz-grown silicon," in , *Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1997*, 1997, pp. 13–18.
- [ScHe02] J. Schmidt and R. Hezel, "Light-induced degradation in Cz Silicon solar cells: fundamental understanding and strategies for its avoidance," in *Extended Abstracts of the 12th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes*, 2002, p. 64.
- [Schr06] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*. New York: Wiley, 2006.
- [ScVB09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, "Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/SiN_x stacks," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, pp. 287–289, Sep. 2009.
- [ScVB09] J. Schmidt, B. Veith, and R. Brendel, "Effective surface passivation of crystalline silicon using ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/ SiN_x stacks," *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.*, pp. 287–289, Sep. 2009.
- [ShRe52] W. Shockley and W. T. Read, "Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons," *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 5, pp. 835–842, Sep. 1952.

- [SHSB11] P. Saint-Cast, J. Haunschild, C. Schwab, E. Billot, M. Hofmann, J. Rentsch, and R. Preu, "Metal pinning through rear passivation layers: characterization and effects on solar cells," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 324–330, 2011.
- [SMBA08] J. Schmidt, A. Merkle, R. Bock, P. P. Altermatt, A. Cuevas, N.-P. Harder, B. Hoex, R. van de Sanden, E. Kessels, and R. Brendel, "Progress in the surface passivation of silicon solar cells," *23th EU-PVSEC Valencia Spain*, 2008.
- [SMHD04] J. Schmidt, J. D. Moschner, J. Henze, S. Dauwe, and R. Hezel, "Recent progress in the surface passivation of silicon solar cells using silicon nitride," *19th Eur. Photovolt. Sol. Energy Conf. Paris Fr.*, Jun. 2004.
- [SMHG08] O. Schultz, A. Mette, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Thermal oxidation for crystalline silicon solar cells exceeding 19% efficiency applying industrially feasible process technology," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 16, no. 4, pp. 317–324, 2008.
- [Sola14] Solarbuzz, "Multicrystalline Silicon Modules to Dominate Solar PV Industry in 2014, According to NPD Solarbuzz | Solarbuzz," 2014. <http://www.solarbuzz.com/news/recent-findings/multicrystalline-silicon-modules-dominate-solar-pv-industry-2014>.
- [SRVP11] E. Simoen, A. Rothschild, B. Vermang, J. Poortmans, and R. Mertens, "A Deep-Level Transient Spectroscopy Comparison of the SiO₂/Si and Al₂O₃/Si Interface States," *ECS Trans.*, vol. 41, no. 4, pp. 37–44, Oct. 2011.
- [SSPB05] M. Schaper, J. Schmidt, H. Plagwitz, and R. Brendel, "20.1%-efficient crystalline silicon solar cell with amorphous silicon rear-surface passivation," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 13, no. 5, pp. 381–386, 2005.
- [StAf98] A. Stesmans and V. V. Afanas'ev, "Electrical activity of interfacial paramagnetic defects in thermal (100) Si/SiO₂," *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 16, pp. 10030–10034, avril 1998.
- [StWo74] F. Stern and J. M. Woodall, "Photon recycling in semiconductor lasers," *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 9, pp. 3904–3906, Sep. 1974.
- [SuLi13] D. Suh and W. S. Liang, "Electrical properties of atomic layer deposited Al₂O₃ with anneal temperature for surface passivation," *Thin Solid Films*, vol. 539, pp. 309–316, Jul. 2013.
- [SVWZ10] J. Schmidt, B. Veith, F. Werner, D. Zielke, and R. Brendel, "Silicon surface passivation by ultrathin Al₂O₃ films and Al₂O₃/SiN_x stacks," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE*, 2010, pp. 000885–000890.
- [Swan05] R. M. Swanson, "Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells," in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2005*, 2005, pp. 889–894.
- [SWVZ00] J. Schmidt, F. Werner, B. Veith, D. Zielke, S. Steingrube, P. P. Altermatt, S. Gatz, T. Dullweber, and R. Brendel, "Advances in the Surface Passivation of Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 30–39.
- [SzNg06] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 2006.

- [TCNC03] W. Tsai, R. J. Carter, H. Nohira, M. Caymax, T. Conard, V. Cosnier, S. DeGendt, M. Heyns, J. Petry, O. Richard, W. Vandervorst, E. Young, C. Zhao, J. Maes, M. Tuominen, W. H. Schulte, E. Garfunkel, and T. Gustafsson, "Surface preparation and interfacial stability of high-k dielectrics deposited by atomic layer chemical vapor deposition," *Microelectron. Eng.*, vol. 65, no. 3, pp. 259–272, Mar. 2003.
- [TDVB14] N. M. Terlinden, G. Dingemans, V. Vandalon, R. H. E. C. Bosch, and W. M. M. Kessels, "Influence of the SiO₂ interlayer thickness on the density and polarity of charges in Si/SiO₂/Al₂O₃ stacks as studied by optical second-harmonic generation," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 3, p. 033708, Jan. 2014.
- [Term62] L. M. Terman, "An investigation of surface states at a silicon/silicon oxide interface employing metal-oxide-silicon diodes," *Solid-State Electron.*, vol. 5, no. 5, pp. 285–299, Sep. 1962.
- [TGWA03] T. Trupke, M. A. Green, P. Würfel, P. P. Altermatt, A. Wang, J. Zhao, and R. Corkish, "Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 8, pp. 4930–4937, Oct. 2003.
- [VEDS10] V. Verlaan, L. R. J. G. van den Elzen, G. Dingemans, M. C. M. van de Sanden, and W. M. M. Kessels, "Composition and bonding structure of plasma-assisted ALD Al₂O₃ films," *Phys. Status Solidi C*, vol. 7, no. 3–4, pp. 976–979, 2010.
- [VGLU11] B. Vermang, H. Goverde, A. Lorenz, A. Uruena, G. Vereecke, J. Meersschaut, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "On the blistering of atomic layer deposited Al₂O₃ as Si surface passivation," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, pp. 003562–003567.
- [VGTL12] B. Vermang, H. Goverde, L. Tous, A. Lorenz, P. Choulat, J. Horzel, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Approach for Al₂O₃ rear surface passivation of industrial p-type Si PERC above 19%," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 20, no. 3, pp. 269–273, 2012.
- [VGUL00] B. Vermang, H. Goverde, A. Uruena, A. Lorenz, E. Cornagliotti, A. Rothschild, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "Blistering in ALD Al₂O₃ passivation layers as rear contacting for local Al BSF Si solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 101, pp. 204–209.
- [VrRo12] J. E. de Vries and Y. Rosenwaks, "Measuring the concentration and energy distribution of interface states using a non-contact corona oxide semiconductor method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 8, p. 082111, Feb. 2012.
- [VWZB11] B. Veith, F. Werner, D. Zielke, R. Brendel, and J. Schmidt, "Comparison of the thermal stability of single Al₂O₃ layers and Al₂O₃/SiN_x stacks for the surface passivation of silicon," *Energy Procedia*, vol. 8, pp. 307–312, 2011.
- [WDSE11] M. Wilson, J. D'Amico, A. Savtchouk, P. Edelman, A. Findlay, L. Jastrzebski, J. Lagowski, K. Kis-Szabo, F. Korsos, A. Toth, A. Pap, R. Kopecek, and K. Peter, "Multifunction metrology platform for photovoltaics," in *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2011, pp. 001748–001753.
- [WJDC11] D. Wu, R. Jia, W. Ding, C. Chen, D. Wu, W. Chen, H. Li, H. Yue, and X. Liu, "Optimization of Al₂O₃ / SiN_x stacked antireflection structures for N-type surface-passivated crystalline silicon solar cells," *J. Semicond.*, vol. 32, no. 9, p. 094008, Sep. 2011.

- [WJZN09] K. J. Weber, H. Jin, C. Zhang, N. Nursam, W. E. Jellett, and K. R. McIntosh, "Surface passivation using dielectric films: How much charge is enough?," in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2009, pp. 21–25.
- [WMBH11] A. Wolf, S. Mack, C. Brosinsky, M. Hofmann, P. Saint-Cast, and D. Biro, "Impact of thin intermediate thermal oxide films on the properties of PECVD passivation layer systems," in *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE*, 2011, pp. 003568–003572.
- [WVZK11] F. Werner, B. Veith, D. Zielke, L. Kühnemund, C. Tegenkamp, M. Seibt, R. Brendel, and J. Schmidt, "Electronic and chemical properties of the c-Si/ Al_2O_3 interface," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113701, 2011.

Résumé de la thèse

Titre en français: Etude de la passivation de surface du silicium cristallin type P par dépôt de couches atomiques d'alumine pour application aux cellules solaires à haut rendement.

Résumé en français: La diminution du coût ainsi que l'augmentation du rendement des cellules solaires sont devenues les axes principaux de recherche depuis la crise qui a touché le marché du photovoltaïque en 2011. Une des principales stratégies est l'amincissement des cellules solaires dans le but de réduire les coûts des matériaux. Cependant, ceci diminue fortement le rendement de conversion suite à une plus forte influence des défauts structuraux et électroniques, présents en surface. Ces défauts peuvent être « passivés » par l' Al_2O_3 déposé par technique PE-ALD. Ce matériau présente les meilleurs résultats de passivation de surface du silicium cristallin de type p. La couche de passivation nécessite un traitement thermique pour être effective. Ce phénomène se traduit par une augmentation de la durée de vie des porteurs de charge. Cette thèse, encadrée par les deux projets ANR PROTERRA et BIFASOL, ainsi qu'un financement de l'Ecole Centrale de Lille, présente l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de passivation d' Al_2O_3 ainsi qu'une étude approfondie du phénomène d'activation de la passivation, sur des échantillons avec et sans émetteur. L'analyse de la passivation a été réalisée grâce à des mesures couplées de durée de vie (PCD), électriques (C-V), de potentiel de surface (Sonde de Kelvin) et de spectrométrie (XPS, SIMS). Les sources de la passivation chimique et par effet de champ sont déterminées dans l'empilement Si/SiO₂/Al₂O₃. Le rôle et la dynamique des hydrogènes contenus dans la couche d'alumine sont explicités. L'impact d'une encapsulation par du SiN_x ainsi qu'un recuit de diffusion des contacts de 3 s à 830°C est étudié.

Mots-clefs: Passivation, ALD, Al₂O₃, photovoltaïque, silicium cristallin, MOS, recombinaisons,

English title: P-type crystalline silicon passivation using atomic layer deposition of alumina: application to high efficiency solar cells.

English summary: The decrease of solar cell costs as well as the increase of its efficiency are the main research topics since the photovoltaic market crisis in 2011. One of the strategies is to move towards thinner solar cells, in order to decrease raw material consumption. However, the result is a higher impact of surface phenomena on cell characteristics because of a high influence of structure and electronic defects at the surface. These defects can be passivated by Al₂O₃ coated by PE-ALD (Plasma Enhanced-Atomic Layer Deposition) which was shown to provide the best surface passivation on p-type silicon. In the as-deposited state, the passivation level of Al₂O₃ is very low and required an annealing treatment to be "activated". This phenomenon provides an increase of the minority carrier effective lifetime. This thesis, funded by the ANR PROTERRA and BIFASOL projects with the financial support of the Ecole Centrale de Lille, focuses on the optimization of the deposition parameters of alumina with a deeper insight on the passivation activation phenomena on samples with and without emitter. The passivation analysis was performed through coupled lifetime (QSS and micro PCD), surface potential (Kelvin probe), electrical (C-V) and chemical (SIMS, XPS) characterizations. The origin of the chemical and field effect passivation was determined within the Si/SiO₂/Al₂O₃ stack. The dynamics of the hydrogen contained in bulk alumina is explained. The impact of a SiN_x capping layer and a contact alloying anneal at 830°C for 3 s is also investigated.

Keywords: Passivation, ALD, Al₂O₃, photovoltaic, crystalline silicon, MOS, recombination